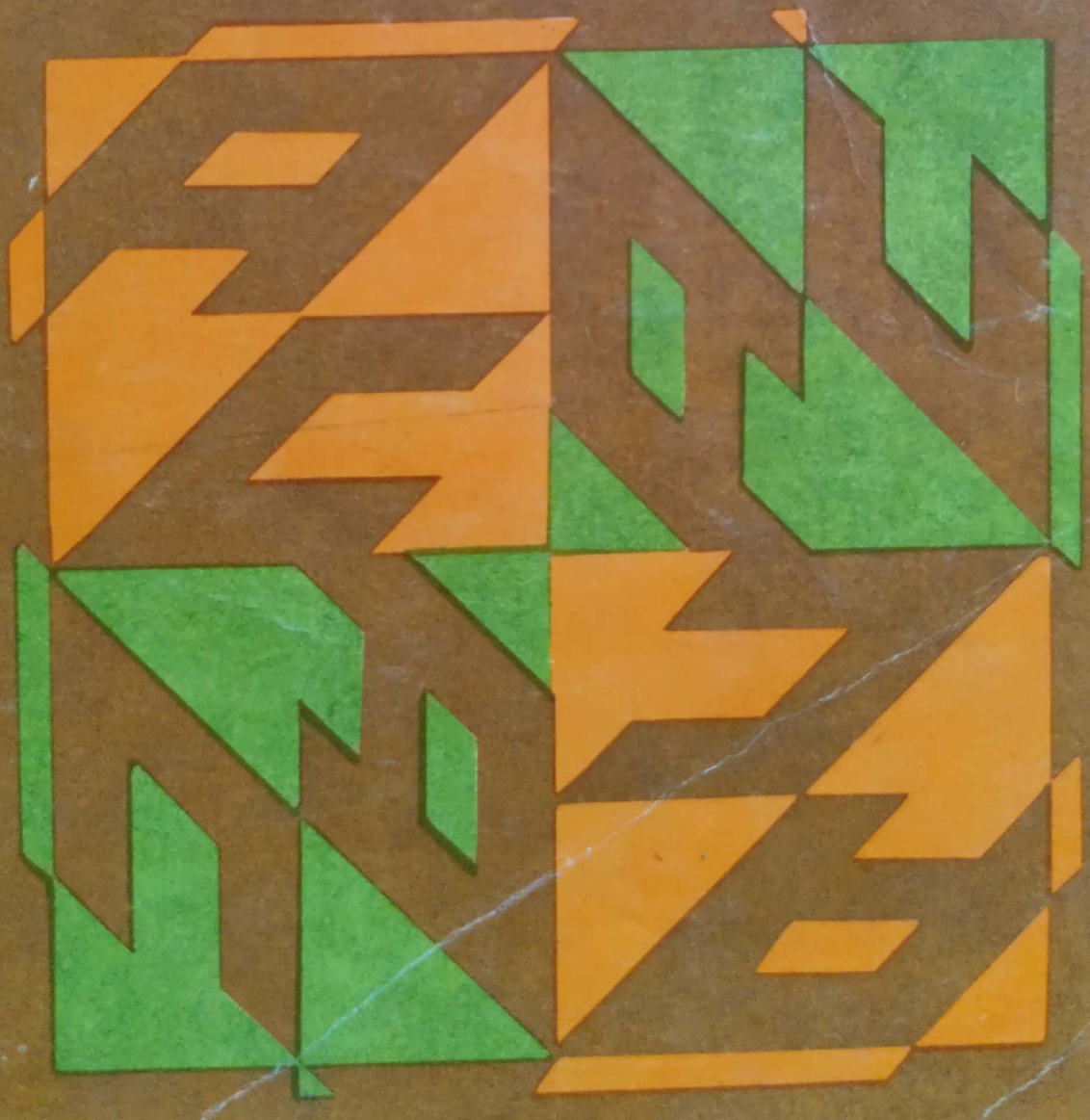
V. T. Mărculeţiu Ligia Stoica
Irina Constantinescu

Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică



Scanned with OKEN Scanner

Victor T. Mărculeţiu Ligia Stoica

Irina Constantinescu

Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică

Ediţia a II-a revizuită şi completată

Editura tehnică
Bucureşti 1981

Scanned with OKEN Scanner

Lucrarea, la cea de a II-a ediție, cuprinde peste 1 000 de probleme rezolvate și nerezolvate, din unele capitole importante ale chimiei generale și anorganice, majoritatea lor fiind luate din activitatea practică a uzinelor și laboratoarelor.

În introducerea fiecărui capitol se face o scurtă tratare a noțiunilor teoretice, necesare la rezolvarea problemelor.

Cartea are o largă accesibilitate, fiind utilă tehnicienilor, absolvenților de licee care candidează la concursul de admitere pentru învățământul superior, studenților de la facultățile nechimice; de asemenea, tuturor celor care în activitatea curentă aplică calcule tehnochimice.

Scanned with OKEN Scanner

Cuvînt inainte la ediția II-a

Autorii, V.T. Mărculeţiu, Ligia Stoica şi Irina Constantinescu, cadre didactice la Institutul Politehnic Bucureşti, prezintă o nouă ediţie a lucrării Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică (Editura Tehnică, 1976).

Pe baza unei îndelungate experienţe didactice şi pedagogice, autorii se străduiesc să ofere celor care se pregătesc în domeniul chimiei anorganice şi generale, o carte accesibilă în calculele chimice.

Noua ediţie se sprijină pe o bogată literatură de specialitate românească şi străină, dar mai ales pe cele 30 de lucrări originale ale autorilor (publicate în Editura Tehnică, Editura didactică şi Pedagogică, Editura I.P.B., Revista de Fizică şi Chimie, ş.a.).

Faţă de ediţia precedentă în afara revizuirii şi îmbogăţirii întregului material (în deosebi capitolele 6, 7, 8), prezenta carte conţine unele noutăţi absolute, ca de exemplu capitolul introductiv (capitol chestionar), calculele cu amestecuri (echimoleculare, de gaze şi oarecare), amestecuri de soluţii. Acestea conţin unele deducţii şi formule originale. De asemenea, sistematizarea materialului diferă de celelalte culegeri în specialitate. În sfîrşit, marea majoritate a aplicaţiilor prezentate sînt originale şi experimentate prin subiecte de examene, concursuri profesionale şi concursuri de admitere.

Lucrarea se adresează în principal tehnicienilor chimişti, elevilor şi mai ales absolvenţilor de licee de cultură generală şi de specialitate, care doresc să urmeze învăţămîntul superior chimic.

Credem că lucrarea va fi utilă şi colegilor profesori de licee şi poate fi consultată cu folos şi de studenţii facultăţilor nechimice, îndeosebi ai facultăţii de metalurgie.

Exerciţiile propuse sînt însoţite — în general — de rezultate, dar sînt şi numeroase exerciţii care nu sînt însoţite de rezultate, din motive lesne de înţeles.

Mergînd pe ideea că orice lucrare poate fi îmbunătăţită, autorii vor fi recunoscători celor competenţi, dacă prin observaţii şi critici, ne vor ajuta să dăm tineretului patriei noastre un material folositor. Pe această cale, autorii mulţumesc cu recunoştinţă pentru aprecierile şi observaţiile asupra ediţiei precedente şi asigură că au ţinut seama de ele.

Scanned with OKEN Scanner

Cuprins

1. Capitol introductiv 9

1.1. Elemente de nomenclatură și simboluri 9
1.1.1. Date teoretice și exemple 9
1.1.2. Nomenclatura chimiei anorganice (după IUPAC) 11
1.1.3. Chestionar 15
1.2. Stabilirea gradului (numărului de oxidare) al elementelor în combinații .. 18
1.2.1. Date teoretice și exemple rezolvate 18
1.2.2. Exerciții propuse 20
1.3. Denumiri științifice și tehnice ale unor substanțe naturale și produse industriale 20
1.4. Clase de combinații anorganice 23
1.4.1. Acizii. Metode generale de obținere. Proprietăți chimice. Exemple rezolvate. 23
1.4.2. Bazele. Metode generale de obținere. Proprietăți chimice. Exemple rezolvate. 26
1.4.3. Oxizii. Metode generale de obținere. Proprietăți chimice. Exemple rezolvate 28
1.4.4. Sărurile. Metode generale de obținere. Proprietăți chimice. Exemple rezolvate. 32
1.5. Apa. 37
1.5.1. Metode generale de obținere. Proprietăți fizice și chimice. Exemple rezolvate 37
1.5.2. Duritatea apei. 45

2. Mărimi și legi fundamentale în chimice 51

2.1. Mărimi fundamentale 51
2.1.1. Masă atomică, atom-gram, kiloatom-gram. 51
2.1.2. Masă moleculară, molecule-gram, milimol, kilomol. 52
2.1.3. Transformări de mărimi. 55
2.2. Legi fundamentale 57
2.2.1. Legea conservării masei 57
2.2.2. Legile proporțiilor 58
2.2.3. Legea combinării în volume a gazelor 72
2.2.4. Legea lui Avogadro — Ampère, volum molar. 74
2.2.5. Legile gazului ideal. 86

3. Calcule stoechiometrice 104

3.1. Stabilirea coeficienților ecuațiilor prin metoda algebrică. 104
3.2. Stabilirea compoziției și formulelor substanțelor 105
3.2.1. Considerații teoretice și aplicații propuse 105
3.2.2. Stabilirea compoziției substanțelor. Exerciții propuse 108
3.2.3. Stabilirea formulei substanțelor. Exerciții propuse 110

Scanned with OKEN Scanner

3.3. Calcule cu formule și ecuații chimice 114
3.3.1. Considerații teoretice și aplicații rezolvate 114
3.3.2. Calcule cu formule chimice. Exerciții propuse. 116
3.3.3. Calcule cu ecuații chimice. Exerciții propuse 120
3.4. Calcule cu amestecuri de substanțe și puritatea substanțelor 123
3.4.1. Amestecuri de gaze. 123
3.4.2. Amestecuri de solide și lichide 140
3.4.3. Calcule cu puritatea substanțelor 176
3.4.4. Probleme cu purități și amestecuri 187

4. Soluțiile. 191
4.1. Concentrația soluțiilor lichide 191
4.1.1. Concentrația procentuală a soluțiilor 192
4.1.2. Concentrația molară a soluțiilor 205
4.1.3. Concentrația normală (valară) a soluțiilor 214
4.1.4. Titrul soluțiilor 221
4.1.5. Fracția molară 226
4.1.6. Concentrația molală a soluțiilor 228
4.2. Amestecuri de soluție 230
4.2.1. Generalități. Regula amestecurilor 230
4.2.2. Deducția unor formule 231
4.2.3. Aplicații rezolvate 233
4.2.4. Exerciții propuse 240
4.3. Proprietățile (legile) soluțiilor 242
4.3.1. Presiunea osmotică a soluțiilor 242
4.3.2. Urcarea punctului de fierbere al soluțiilor (ebuloscopia) 245
4.3.3. Coborîrea punctului de congelare al soluțiilor (crioscopia) 249

5. Noțiuni de electrochimie 254
5.1. Teoria fenomenelor redox 254
5.1.1. Teoria modernă (electro-ionică) 254
5.1.2. Clasificarea reacției redox 257
5.1.3. Analiza unor procese redox 257
5.1.4. Stabilirea coeficienților ecuațiilor redox 258
5.2. Seria activității metalelor 268
5.2.1. Considerații teoretice 268
5.2.2. Aplicații rezolvate 171
5.2.3. Exerciții propuse 272
5.3. Electroliza, Legile lui Faraday 276
5.3.1. Generalități 276
5.3.2. Aplicații rezolvate 278
5.3.3. Exerciții propuse 280
5.4. Surse chimice de curent electric Elementul galvanic 286
5.4.1. Generalități 286
5.4.2. Aplicație rezolvată 288
5.4.3. Exerciții propuse 289

6. Noțiuni de termochimie 291
6.1. Generalități. 291
6.2. Aplicații rezolvate 298
6.3. Exerciții propuse 300

Scanned with OKEN Scanner

7. Viteza reacțiilor chimice. Echilibre chimice 305

7.1. Viteza reacțiilor chimice 305
7.1.1. Considerații teoretice 305
7.1.2. Aplicații rezolvate 313
7.1.3. Exerciții propuse 317
7.2. Echilibrul chimic 320
7.2.1. Legea acțiunii maselor. Factori determinanți 320
7.2.2. Echilibre în sisteme omogene gazoase 323
7.2.3. Echilibre în sisteme omogene lichide 324
7.2.4. Echilibre în sisteme heterogene 324
7.2.5. Aplicații rezolvate 325
7.2.6. Exerciții propuse 328
7.3. Aplicații ale legii acțiunii maselor 332
7.3.1. Electroliți. Echilibre în soluții de electroliți 332
7.3.2. Echilibre ionice 345

8. Structura atomilor. Sistemul periodic. Legătura chimică. 368

8.1. Structura atomilor 368
8.1.1. Generalități. Modele atomice. Numere cuantice 368
8.1.2. Orbitali atomici 373
8.1.3. Numărul maxim de electroni 376
8.1.4. Reguli privind distribuția electronilor pe nivelele energetice ale atomilor izolați. în stare fundamentală 376
8.1.5. Aplicații rezolvate 378
8.1.6. Exerciții propuse 379
8.2. Legea deplasării radioactive 381
8.2.1. Generalități 381
8.2.2. Aplicații rezolvate 382
8.2.3. Exerciții propuse 383
8.3. Izotopii 384
8.3.1. Generalități 384
8.3.2. Aplicație rezolvată 384
8.3.3. Exerciții propuse 385
8.4. Sistemul periodic al elementelor 386
8.4.1. Generalități 386
8.4.2. Structura sistemului periodic 386
8.4.3. Variația proprietăților fizice și chimice ale elementelor în sistemul periodic 388
8.4.4. Aplicații rezolvate 389
8.4.5. Exerciții propuse 391
8.5. Legătura chimică 393
8.5.1. Legătura ionică 393
8.5.2. Legătura covalentă 394
8.5.3. Aplicații rezolvate 402
8.5.4. Exerciții propuse 404

9. Combinații complexe 407

9.1. Noțiuni generale 407
9.2. Aplicații rezolvate 411
9.3. Exerciții propuse 411

Scanned with OKEN Scanner

10. Calculele arderii combustibililor 415

10.1. Generalități 415
10.2. Aplicații rezolvate 416
10.3. Exerciții propuse 421

11. Probleme generale și de concurs 423

Bibliografie 441

Anexe 446

Scanned with OKEN Scanner

1. Capitol introductiv

1.1. Elemente de nomenclatura și simboluri

1.1.1. *Date teoretice și exemple*

Prin *nomenclatură* se înțelege totalitatea regulilor stabilite pentru denumirea elementelor, combinațiilor și fenomenelor chimice.

Prin *simbolistică* se înțelege totalitatea simbolurilor, formulelor, ecuațiilor și semnelor, cu ajutorul cărora se reprezintă elementele, combinațiile și ecuațiile chimice.

În R.S.R., scrierea și tipărirea notațiilor în chimie este reglementată prin *STAS 2167-62.*

a. *Simbolul chimic* — este reprezentarea prescurtată a denumirii oficiale a unui element chimic. Simbolul chimic se formează:

— fie din inițiala numelui (H, C, N, O, S);
— fie din primele două litere (Na, Cu, Al, Ca, Si);
— fie din prima și o altă literă Ag, Hg, Sn, Pb, Fe).

În calcule, simbolul reprezintă 1 atom-g din elementul respectiv.

NOTA. Numeroase elemente, în afara denumirii oficiale (reprezentată prin simbol), mai au și alte denumiri **Na** (natriu, sodiu), **K** (kaliu, potasiu), **Cu** (cupru, aramă), **Be** (beriliu, gluciniu), **Hg** (hidrargir, mercur), **Sn** (staniu, cositor), **S** (sulf pucioasă), Sb (stibiu, antimoniu), **Nb** (niobiu, columbiu), **N** (nitrogen, azot), **W** (wolfram, tungsten), ș.a.

b. *Formula chimică* — este reprezentarea prescurtată a moleculei unui element poliatomic sau a moleculei unei combinații chimice. Distingem:

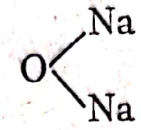
Formule brute — care arată, calitativ, natura elementelor componente și cantitativ, proporția în care elementele alcătuiesc molecula. **Exemple.**

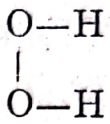
Elemente poliatomice: H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2;
Acizi: HCl, H_2S, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4;
Baze: NaOH, NH_4OH, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$;

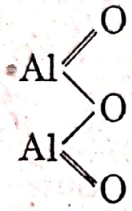
Scanned with OKEN Scanner

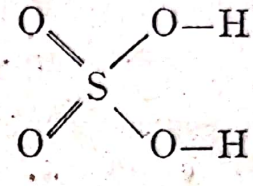
Oxizi: Na_2O, CaO, Al_2O_3, CO_2, P_2O_5, SO_3, Mn_2O_7, $(Ru, Os)O_4$;
Săruri: $NaCl$, KHS, NH_4NO_3, Na_2SO_4, KH_2PO_4.

Formule structurale — care arată dispoziția spațială a atomilor (și uneori, arată și tipul de legătură).
Exemple:

Na_2O 

H_2O_2 

Al_2O_3 

H_2SO_4 

NOTA. În chimia organică, se întîlnesc și formule raționale — care pun în evidență grupa funcțională caracteristică: R—OH (alcool), RCHO (aldehidă), R—COOH (acid), $R—NO_2$ (nitro), $R—NH_2$ (amino) etc.

În calcule, formula reprezintă 1 mol din substanța respectivă.

c. *Ecuația chimică* — este reprezentarea prescurtată a unei reacții chimice, în care reactanții și produsele rezultate sînt desemnate prin simboluri și formule. De exemplu, reacția dintre acidul sulfuric și hidroxidul de potasiu este reprezentată prin ecuația:

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$$

Semnul (=) se înlocuiește deobicei, cu semnul ($\rightarrow$) pentru reacțiile practic ireversibile și cu semnul ($\rightleftharpoons$) pentru reacțiile reversibile.

Prin *reacție chimică* se înțelege transformarea suferită de una sau mai multe substanțe, sub acțiunea unui factor exterior (căldura, lumina și alte radiații, electricitatea, reactivii, catalizatorii etc.).

Una din cele mai generale clasificări a reacțiilor chimice, este următoarea:

a. *Reacții de adiție* (sau de compunere):

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

Scanned with OKEN Scanner

b. *Reacții de descompunere*:

$$CaCO_3 \xrightarrow{817\ ^\circ C} CaO + CO_2\uparrow$$

$$2AgBr \xrightarrow{h\nu} 2Ag + Br_2$$

c. *Reacții de substituție* (sau de înlocuire sau de schimb):
de simplă substituție:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

de dublă substituție:

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$AgNO_3 + KCl \longrightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$$

1.1.2. *Nomenclatura chimiei anorganice (după regulile IUPAC)*

Progresul rapid înregistrat în domeniul cercetării chimice, impune folosirea unui sistem de nomenclatură chimică, unic pe plan internațional.

În acest scop Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), a elaborat reguli generale de nomenclatură, care reprezintă de fapt propuneri ce pot fi completate și îmbunătățite. Nomenclatura combinațiilor chimice trebuie să fie rațională, să permită scrierea formulei brute și deducerea unor proprietăți.

Nomenclatura propusă de IUPAC, folosește: afixe multiplicative, cifre arabe și romane precum și litere, pentru a indica structura și stoechiometria.

Afixele multiplicative: mono, di, tri, tetra, penta, hexa etc., indică printre altele:

a) *raporturile stoechimetrice*: NO (monoxid de azot), NO_2 (dioxid de azot), N_2O_5 (pentaoxid de diazot);

b) *gradul de substituție*: $SiCl_2H_2$ (diclorosilan);

c) *numărul de grupări* de același fel coordinate la un ion central:

$[CuCl_4]^{2-}$ ion tetraclorocuprat (II)

$[CoCl_2(NH_3)_4]^{+}$ ion tetraaminodiclorocobalt (III)

Scanned with OKEN Scanner

d) *numărul de atomi ai aceluiași element* ce formează o moleculă sau ion: Si_3H_8 (trisilan), B_4H_{14} (decaboran).

Parantezele se folosesc pentru a separa grupe identice de atomi dintr-o formulă:

$$Al_2(SO_4)_3;\ Ca(HCO_3)_2.$$

Cifrele arabe se folosesc ca indici, iar atunci cînd sînt urmate de semnul + sau — și totul este pus în paranteză, indică sarcina unui ion liber, sau coordinat: $SO_4^{(2-)}$, $[CuCl_4]^{(2-)}$.

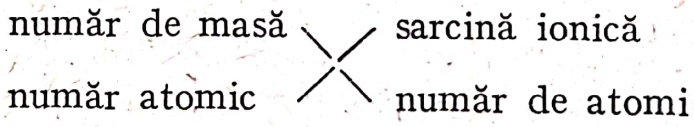
Cifrele romane se folosesc incluse în paranteză, pentru a indica starea de oxidare a unui element. Exemplu:

$FeCl_3$ — clorură de fier (III);
P_2O_5 — oxid de fosfor (V) sau pentaoxid de difosfor;
$K_4[Fe(CN)_6]$ — hexacianoferat (II) de potasiu.

Regulile de nomenclatură mențin simbolurile cunoscute ale elementelor precum și denumirile colective de:

halogeni (F, Cl, Br, I, At);
calcogeni (O, S, Se, Te, Po);
metale alcaline (Li , Na, K, Rb, Cs, Fr);
metale alcalino-pămîntoase (Ca, Sr, Br, Ra).

Simbolul însoțit de patru indici reprezintă numărul de masă, numărul atomic, numărul de atomi și sarcina ionică. Exemplu:



În formule se scriu mai întîi elementele electropozitive. Constituentul electronegativ poate fi:

a) *monoatomic* sau homopoliatomic, și în acest caz primește terminația *-ură*, cu excepția oxigenului cînd primește denumirea de oxid. Exemplu:

NaCl (clorură de natriu);
HCl (clorură de hidrogen);
H_2S (sulfură de hidrogen).

b) *heteropoliatomic*, atunci primește terminația *-at* sau *-it*, menționînd în același timp și proporția stoechiometrică. În compușii anorganici de acest tip se poate indica într-o grupă poliatomică un atom central (ex. Cl în ClO_4^-, S în SO_4^{2-}), ceea ce permite a considera gruparea poliatomică drept un complex, în care atomii sau radicalii care se leagă

Scanned with OKEN Scanner

de atomul central se numesc *liganzi*. (Liganzii anionici se indică prin terminația *-o*). Complexul se indică prin paranteze pătrate. Exemplu:

$Na_2[CO_3]$ trioxocarbonat de disodiu;
$K_2[SO_4]$ tetraoxosulfat de dipotasiu;
$Na_3[PO_4]$ tetraoxofosfat de trisodiu;
$K_2[PtCl_6]$ hexacloroplatinat de dipotasiu

Se admite însă și vechea denumire de:

Na_2CO_3 carbonat de sodiu; Na_2SO_4 sulfat de sodiu.

Denumirile cationilor sînt ale elementului corespunzător, ținînd seama de starea de oxidare și liganzi. Exemplu:

Fe^{2+} ion de fer (II); Fe^{3+} ion de fer (III); $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ion de hexaaqua aluminiu.

Denumirile anionilor monoatomici, sînt ale elementului corespunzător, cu terminația -ură, cu excepția oxigenului pentru care se folcsește denumirea de oxid. Exemplu:

Cl^- ion de clorură;
S^{2-} ion de sulfură;
N^{3-} ion de nitrură;
C^{4-} ion de carbură.

Anionii poliatomici au de asemenea terminația *-ură* sau *-id/-idă*.
Exemple:

HO^- ion de hidroxid;
O_2^{2-} ion de peroxid;
S_2^{2-} ion de disulfură;
HS^- ion de hidrogensulfură.
Alți anioni poliatomici au terminația *-at*.

Exemple:

$[Al(OH)_4]^-$ ion de tetrahidroxoaluminat;
$[Sb(OH)_6]^-$ ion de hexahidroxoantimoniat.

Terminația *-it* se menține pentru a indica o stare inferioară de oxidare, la un număr restrîns de anioni. Exemplu:

NO_2^- azotit; SO_3^{2-} sulfit; ClO^- hipoclorit ș.a.

Denumirile acizilor binari cu terminația *-ură*, sau *-id/-idă*, sînt corespunzătoare compușilor binari ai hidrogenului.

HBr — bromură de hidrogen;

Scanned with OKEN Scanner

Oxoacizii prezintă terminația *-os* sau *-ic* și prefixele *hipo-*, *orto-*, *per-*, *meta-*.

În tabelul următor se dau denumirile uzuale ale unor oxoacizi.

Tabelul 1.1

Formula chimică	Denumirea conform noemnclaturii IUPAC
$HClO$	acid hipocloros
H_3BO_3	acid ortoboric
H_4SiO_4	acid ortosilicic
H_3PO_4	acid ortofosforic
(HBO_2)	acid metaboric
(H_2SiO_3)	acid metasilicic
$(HPO_3)_n$	acid metafosforic
HNO_2	acid nitros
$H_4P_2O_7$	acid pirofosforic (difosforic)
H_2SO_4	acid sulfuric
$H_2S_2O_7$	acid disulfuric
$H_2S_2O_8$	acid peroxodisulfutic
$H_2S_2O_6$ (x = 3,4..)	acizi politionici
$HClO_3$	acid cloric
$HClO_4$	acid percloric
$HMnO_4$	acid permanganic
$HReO_4$	acid perrenic
H_2PtCl_4	acid tetracloroplatinic (II)
$H_4[Fe(CN)_6]$	acid hexacianoferic (II)
$H_2[SiF_6]$	acid hexafluorosilicic

Denumirile sărurilor respectă în general regulile prezentate anterior. Sărurile care conțin hidrogen acid (sărurile acide) se definesc cu ajutorul cuvîntului „hidrogeno", cu prefix numeric despărțit prin liniuță de denumirea anionului.

Exemple:

$NaHSO_4$ hidrogeno-sulfat de sodiu;
NaH_2PO_4 hidrogeno-fosfat de sodiu;
$NaHS$ hidrogeno-sulfură de sodiu.

Denumirea sărurilor duble, se face respectînd ordinea alfabetică a cationilor. Exemplu:

$KMgF_3$ — fluorură dublă de magneziu- potasiu;
$AlK(SO_4)_2 . 12H_2O$ — sulfat dublu de aluminiu- potasiu cu 12 molecule de apă.

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile bazice se definesc în continuare cu ajutorul prefixelor oxi- sau hidroxi-: Exemplu:

$VO(SO_4)$ oxisulfat de vanadiu (IV);

$Cu_2Cl(OH)_3$ trihidroxiclorură de cupru (II).

1.1.3. *Chestionar*

Exemplul 1.

Care sînt elementele cunoscute din vechime?

Rezolvare.

Metale: Cu, Ag, Au, Zn, Hg, Sn, Pb și Fe.
Nemetale: C și S.

Exemplul 2.

Care sînt (care este):

a) metalul cel mai greu și metalul cel mai ușor?
b) metalul cel mai fuzibil și metalul cel mai volatil?
c) metalul cel mai greu fuzibil și metalul cel mai puțin volatil?
d) metalele cele mai bune conducătoare de căldură și de electricitate?

Rezolvare.

a) Os cu $\rho \simeq 22{,}4$ g/cm³ și Cs cu $\rho \simeq 0{,}53$ g/cm³;
b) Hg cu p.t. — 39,8 C și cu p.f. 359°C;
c) W cu p.t. 3380°C și cu p.f. >6000°C;
d) în ambele cazuri, în ordine: Ag, Cu, Au, Al, ...

Exemplul 3.

Care sînt (care este):

a) metalele care prezintă anomalii la topire și în ce constă anomalia?
b) metalele care nu au minerale specifice?
c) o proprietate comună a Sn și In?

Rezolvare.

a) Ga și Bi; la topire, se contractă, topitura fiind mai densă decît solidul;
b) In și Re; ele însoțesc alte metale;
c) la îndoirea unei vergele, ca urmare a frecării și ruperii cristalelor, se produce un zgomot („strigătul staniului").

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 4.

Să se scrie formulele combinațiilor: azotat de amoniu, carbură de aluminiu, carbonad acid de magneziu, fosfat monopotasic, azotură de magneziu, dicromat acid de amoniu, fosfat tricalcic, sulfit acid de amoniu, permanganat de calciu, fosfit biacid de amoniu, acid manganic, sulfură acidă de potasiu.

Exemplul 5.

Ce deosebire faceți între amestecuri și combinații? Răspunsul să se tabeleze (tabelul 1.2.).

Tabelul **1.2**

Deosebiri referitoare la:	Amestecurile	Combinațiile
modul de formare	iau naștere prin mijloace fizice (amestecare)	iau naștere prin reacții chimice
proprietățile componenților	componenții își păstrează proprietățile	produsele reacției au proprietăți diferite de ale reactanților
proporțiile componenților	componenții se pot găsi în proporții nelimitate	reactanții și produsele respectă legea proporțiilor constante
separarea componenților	componenții se pot separa prin mijloace fizice	componenții produselor de reacție se identifică pe cale chimică (analiză)

Exemplul 5.

Să se dea 3—4 exemple de minerale care conțin:
a) sulfuri; b) oxizi; c) carbonați; d) sulfați.

Rezolvare.

a) sulfuri: blenda (ZnS), galena PbS), cinabru (HgS), pirita (FeS_2), argentit (Ag_2S), ș.a.;

b) oxizi: silicea (SiO_2, cu varietăți: cuarț, opal ș.a.), corindon (Al_2O_3, cu varietăți: rubin, safir, corindon, ș.a.), hematit, limonit, oligist (Fe_2O_3, anhidru sau hidratat), casiterit (SnO_2), ș.a.;

c) carbonați: calcit, aragonit, marmură ($CaCO_3$, crist.), calcar, piatră de var ($CaCO_3$ amorf), magnezit ($MgCO_3$), dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$), sideroză ($FeCO_3$) ș.a.;

d) sulfați: anhidrit ($CaSO_4$), gips ($CaSO_4.2H_2O$), baritină ($BaSO_4$), celestină ($SrSO_4$), ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 6.

Să se scrie ecuațiile reacțiilor de:

a) obținere aluminotermică a ferului (din trioxidul de fer), a vanadiului (din pentaoxidul de vanadiu), și a manganului (din bioxidul de mangan);

b) dizolvare a cuprului și a argintului, în acid sulfuric și în acidul azotic;

c) dizolvare a carbonului și a sulfului în acidul azotic.

Exemplul 7.

Să se ilustreze prin ecuații chimice 2—4 metode de obținere (indicînd și condițiile de reacție) a:

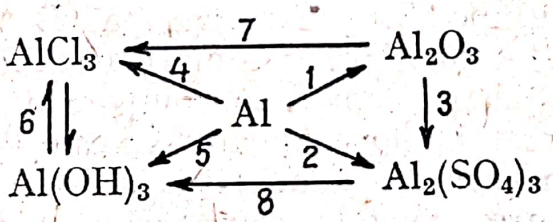
a) H_2, O_2, Cl_2;
b) CO, CO, SO_2;
c) HCl, HNO_3, H_2SO_4;
d) NH_3, NaOH.

Exemplul 8.

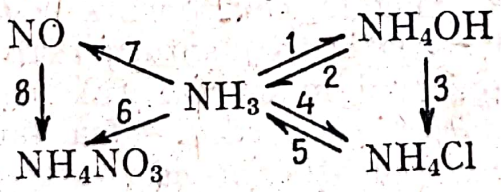
Să se scrie ecuațiile reacțiilor care conduc la transformările de mai jos, să se indice tipul reacțiilor și condițiile de reacție.

a)
$$\begin{array}{l} ZnO \longrightarrow Zn \longrightarrow ZnCl_2 \longrightarrow Zn(OH)_2 \\ ZnS \rightleftarrows ZnO \longrightarrow ZnSO_4 \longrightarrow ZnS \longrightarrow ZnCl_2 \\ SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow Al(OH)_3 \end{array}$$

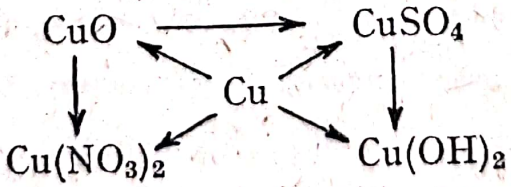
b)



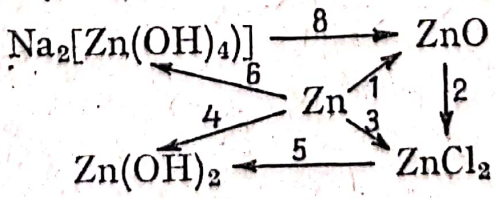
c)



d)



e)



Scanned with OKEN Scanner

1.2. Stabilirea gradului (numărului) de oxidare al elementelor în combinații

1.2.1. *Date teoretice și exemple rezolvate*

Stabilirea gradului de oxidare al elementelor în combinații se face utilizînd noțiunea de valență aparentă (sau valență electrochimică sau grad de oxidare).

Vom înțelege prin *grad de oxidare** (g.d.o.) sau *număr de oxidare* al unui element într-o combinație, sarcina electrică pe care ar avea-o elementul, dacă molecula ar fi alcătuită numai din ioni.

Regulile care stau la baza stabilirii g.d.o. fac parte din *regula valenței* (R.Abegg— 1904, completată cu teoria electronică a valenței):

a. Pentru *substanțe elementare*, gradul de oxidare este zero.

b. *Hidrogenul*, în combinațiile sale, are g.d.o. +1, și constituie componentă pozitivă. *Excepții*: hidrurile ionice $Me^{I}H$ și $Me^{II}H_2$, în care Me^{I} = Li, Na, K, ... și Me^{II} = Ca, Sr, Ba și în care hidrogenul este componentă negativă.

Elementele polivalente se unesc cu hidrogenul, în general, la valența lor minimă. Exemple: S... H_2S sau P ... PH_3.

c. *Oxigenul*, în combinațiile sale, are g.d.o.—II și constituie componentă negativă. *Excepție*: F_2O^{II}, fluorul fiind elementul cu caracter electronegativ cel mai pronunțat.

La elementele polivalente, starea de oxidare maximă față de oxigen este indicată de numărul grupei. *Excepții*: subgrupa I.B. (Cu, Ag, Au) și unele lantanide care prezintă și stări de oxidare mai mari decît numărul grupei.

d. Metalele în combinații constituie componentă pozitivă.

e. Gradul de oxidare al ionilor monoatomici este dat de sarcina lor.

f. Nemetalele au în general în combinații, grade de oxidare negative.

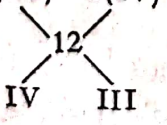
În combinațiile dintre nemetale, componenta negativă este întotdeauna elementul mai electronegativ (elementul plasat mai sus în sistemul periodic). Exemplu: oxigenul în combinațiile cu sulful.

g. În conformitate cu *legea conservării* suma sarcinilor electrice reale sau formale din orice combinație chimică, este egală cu zero.

NOTA. Se reamintește regula de stabilire a celor mai simple formule, pe baza cunoașterii g.d.o. al elementelor componente.

De exemplu, se cere formula combinației care conține Al (la g.d.o III) și C (la g.d.o IV).

Rezolvare. Al (III) C(IV) deci, Al_4C_3 (carbura de aluminiu).



* Se reprezintă prin cifre romane.

Scanned with OKEN Scanner

De reținut produsul dintre numărul atomilor și valența unui element este egal cu produsul corespunzător al celuilalt element (aspect al legii conservării).

Exemplul 1.

Ce grad de oxidare are metalul în combinațiile de mai jos? a) carbură de aluminiu; b) acid cromic; c) dicromat de amoniu; d) acid permanganic; e) fosfat tricalcic.

Rezolvare.

a) Al_4C_3

$4x + 3^{(-IV)} = 0 \ldots Al^{III}$

b) H_2CrO_4

$2^{(-II)} + x + 4^{(I)} = 0 \ldots Cr^{VI}$

c) $(NH_4)_2 Cr_2O_7$

$2^{(I)} + 2x + 7^{(-II)} = 0 \ldots Cr^{VI}$

d) $HMnO_4$

$1 \cdot 1^{+} + x + 4 \cdot 2^{-} = 0 \ldots M^{VII}$

e) $Ca_3(PO_4)_2$

$3 \cdot x + 2 \cdot 3^{-} = 0 \ldots Ca^{II}$

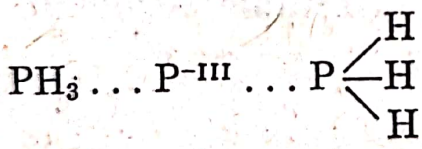
Exemplul 2.

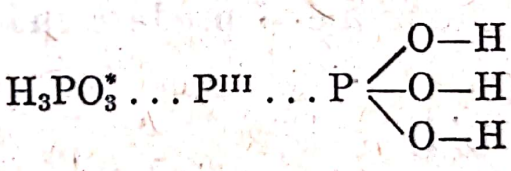
Să se determine g.d.o. al fosforului în :

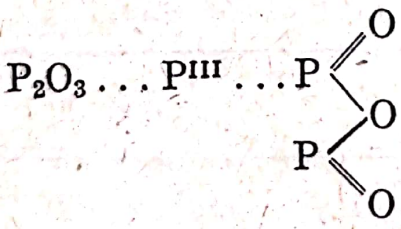
PH_3, P_2O_5, P_2O_5, H_3PO_4, H_3PO_3, HPO_3.

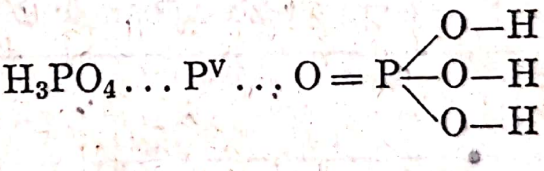
Să se reprezinte și formulele structurale.

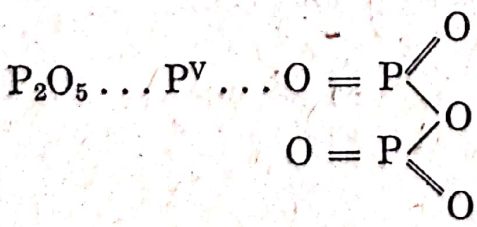
Rezolvare.

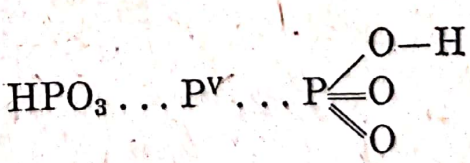












* Fosforul și hidrogenul, fiind componente cu g.d.o. pozitiv, se leagă numai prin intermediul oxigenului.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.2. *Exerciții propuse*

1. Să se determine g.d.o. al:

a) S în: H_2S, SO_2, SO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, $KHSO_4$;

b) Cl în: HCl, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$;

c) N în: NH_3, N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5;

d) Mn în: MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_2O_7, K_2MnO_4, $KMnO_4$;

e) Cr în: $CrCl_3$, Cr_2O_3, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$..

Să se reprezinte și formulele structurale.

2. Să se determine gradul de oxidare al oxigenului în: O_2, H_2O, H_2O_2, NaOH, F_2O, HNO_3.

3. Să se determine g.d.o. al fosforului în: PH_3, P_2O_3, P_4O_{10}, H_3PO_3, HPO_3, H_3PO_4.

4. În care din compușii de mai jos sulful are numărul de oxidare —II: Na_2SO_3, Na_2SO_4, Na_2S, CuS.

5. Ce grad de oxidare are cromul în: $(NH_4)_2CrO_4$, Ag_2CrO_4, K_2Cr_2O.

1.3. Denumiri științifice și tehnice ale unor substanțe naturale și produse industriale. Exemple rezolvate

Exemplul 1.

Să se completeze coloanele 2 și 3 din tabelul de mai jos.*

Produsul	Natural sau industrial	Conține
1. Piatră de var	nat.	$CaCO_3$ amorf
2. Piatră vînătă	ind.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
3. Piatră acră	ind.	vezi alauni
4. Piatra iadului	ind.	$AgNO_3$
5. Sare Glauber	ind.	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
6. Sare amară	ind.	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
7. Sare de bucătărie	nat.	NaCl
8. Salpetru de Chile	nat.	$NaNO_3$
9. Salpetru de India	nat.	KNO_3

* Ca test se va da numai coloana 1.

Scanned with OKEN Scanner

Produsul	Natural sau industrial	Conține
10. Var	ind.	CaO
11. Gips	nat.	$CaSO_4 . 2H_2O$
12. Marmură	nat.	$CaCO_3$ crist.
13. Var stins	ind.	$Ca(OH)_2$ suspensie
14. Cuarț	nat.	SiO_2 crist.
15. Sodă cristalizată	ind.	$Na_2CO_3 . 10H_2O$
16. Rubin	nat.	varietate de Al_2O_3 crist.
17. Alb de zinc	ind.	ZnO
18. Sodă caustică	ind.	$NaOH$
19. Cinabru	nat.	HgS
20. Perhidrol	ind.	soluție H_2O_2 30%.

Exemplul 2. Idem.

Produsul	Natural sau industrial	Conține
1. Casiterit	nat.	SnO_2
2. Safir	nat.	varietate de Al_2O_3 crist.
3. Potasă caustică	ind.	KOH
4. Calcar	nat.	$CaCO_3$ amorf
5. Alumină	ind.	Al_2O_3 amorf
6. Dolomit	nat.	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$ amorf
7. Calcopirită	nat.	$CuFeS_2$
8. Calaican	ind.	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
9. Alaun	ind.	$KAl(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$
10. Vitriol	ind.	H_2SO_4
11. Țipirig	ind.	NH_4Cl
12. Apă tare	ind.	HNO_3
13. Carbid	ind.	CaC_2
14. Sublimat corosiv	ind.	$HgCl_2$
15. Grafit	nat.	C pur hexagonal
16. Galenă	nat.	PbS
17. Bauxită	nat.	$AlO(OH)$
18. Blendă	nat.	ZnS
19. Pirită	nat.	FeS_2
20. Diamant	nat.	C pur cubic

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 3. Să se pună în ordine datele din tabelul de mai jos.

Produsul	Natural sau industrial	Conține
1. Carbid	nat.	FeS_2
2. Piatră vînătă	nat.	NH_4Cl
3. Gips	ind.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
4. Țipirig	nat.	CaC_2
5. Pirită	ind.	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Rezolvare.

Produsul	Natural sau industrial	Conține
1. Carbid	ind.	CaC_2
2. Piatră vînătă	ind.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
3. Gips	nat.	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
4. Țipirig	ind.	NH_4Cl
5. Pirită	nat.	FeS_2

Exemplul 4. Idem:

Produsul natural	Este un mineral de	Conține
1. Pirită	Zn	ZnS
2. Calcopirită	Hg	HgS
3. Blendă	Pb	PbS
4. Galenă	Cu	$CuFeS_2$
5. Cinabru	Fe	FeS_2

Rezolvare.

Produsul natural	Este un mineral de	Conține
1. Pirită	Fe	FeS_2
2. Calcopirită	Cu	$CuFeS_2$
3. Blendă	Zn	ZnS
4. Galenă	Pb	PbS
5. Cinabru	Hg	HgS

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 5. Idem.

Produsul	Natural sau induttrial	Conţine
1. Calcar	ind.	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
2. Marmură	ind.	$MgCO_3$
3. Var	nat.	Na_2CO_3
4. Piatră de var	ind.	$Ca(OH)_2$
5. Dolomit	ind.	$Ca_3(PO_4)_2$
6. Var stins	nat.	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

Rezolvare.

Produsul	Natural sau industrial	Conţine
1. Calcar	nat.	$CaCO_3$ amorf
2. Marmură	nat.	$CaCO_3$ crist.
3. Var	ind.	CaO
4. Piatră de var	nat.	$CaCO_3$ amorf
5. Dolomit	nat.	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$ amorf
6. Var stins	ind.	$Ca(OH)_2$ suspensie

1.4. Clase de combinaţii anorganice

1.4.1. *Acizii. Metode generale de obţinere. Proprietăţi chimice. Exemple rezolvate*

Exemplul 1.

Să se ilustreze prin ecuaţii chimice *metodele generale de obţinere a acizilor.* Scurte explicaţii.

Rezolvare.

a) prin sinteză directă (metoda se adresează hidracizilor — interes practic prezintă fabricarea HCl):

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl \text{ (reacţie înlănţuită);}$$

Scanned with OKEN Scanner

b) prin acțiunea apei asupra anhidridelor acide:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

c) prin deplasarea acizilor mai slabi sau mai volatili, din sărurile lor, cu acizi mai tari sau mai puțin volatili:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCl + Na_2SO_4$$

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HNO_3 + Na_2SO_4$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4$$

$$FeS + 2HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$$

d) prin sinteză indirectă:

$$(HNO_3)\ NH_3 \xrightarrow[cat,]{O_2} NO \xrightarrow{O_2} NO_2 \xrightarrow{H_2O} HNO_3$$

$$(H_2SO_4)\ FeS_2 \xrightarrow{O_2} SO_2 \xrightarrow[cat.]{O_2} SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$

e) HBr și HI se obțin prin hidroliza trihalogenurilor de fosfor:

$$PX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3HX + H_3PO_3 \ (X = Br, I)$$

Exemplul 2.

Să se ilustreze prin ecuații, *proprietățile chimice generale ale acizilor*. Scurte explicații.

Rezolvare.

a) reacții de neutralizare:

1) cu bazele:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + Al(OH)_3 \longrightarrow AlPO_4 + 3H_2O$$

2) cu oxizii bazici:

$$2HCl + CaO \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$$

$$3H_2SO_4 + Al_2O_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

b) reacții de deplasare a acizilor mai slabi sau mai volatili, din sărurile lor, cu acizi mai tari sau mai puțin volatili (vezi l.c.);

c) reacții cu metalele:

1) hidracizii dizolvă — în general — metalele din stînga H în seria tensiunilor, cu deplasarea H_2:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

dar nu dizolvă metalele din dreapta H în seria tensiunilor.

2) oxoacizii dizolvă — în general — metalele din stînga H în seria tensiunilor, cu deplasarea H_2:

$$2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

Dizolvă de asemenea, metalele din dreapta H în seria tensiunilor, dar nu cu deplasarea H_2, ci cu deplasarea unui oxid al acidului:

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_3 \longrightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

d) reacții cu unele nemetale:

Nemetalele cu caracter reducător, reduc oxoacizii:

$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3C + 4HNO_3 \longrightarrow 4NO\uparrow + 3CO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$S + 2HNO_3 \longrightarrow 2NO\uparrow + H_2SO_4$$

$$3P + 5HNO_3 \xrightarrow{2H_2O} 5NO\uparrow + 3H_3PO_4$$

Nemetalele cu caracter oxidant, oxidează atît hidracizii:

$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow S + 2HCl$$

cît și oxoacizii inferiori:

$$H_2SO_3 + Br_2 \xrightarrow{2H_2O} 2HBr + H_2SO_4$$

e) unii oxoacizi se descompun la lumină:

$$2HNO_3 \xrightarrow{h\nu} 2NO + H_2O + 1/2\ O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

iar alții, suferă transformări dependente de temperatură:

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{250^\circ C} H_4P_2O_7 \xrightarrow{300^\circ C} 2HPO_3$$

NOTĂ. S-ar mai putea adăuga: caracterul redox, ionizarea acizilor, comportarea față de indicatori.

1.4.2. *Bazele. Metode generale de obținere. Proprietăți chimice. Exemple rezolvate*

Exemplul 1.

Să se ilustreze prin ecuații chimice, metodele generale de obținere a bazelor. Scurte explicații.

Rezolvare.

a) prin acțiunea apei asupra metalelor alcaline și alcalino-pământoase propriu zise, la rece:

$$M^I + H_2O \longrightarrow Me^IOH + 1/2\ H_2\uparrow\ (Me^I = Li, Na, K, ...)$$

$$Me^{II} + 2H_2O \longrightarrow Me^{II}(OH)_2 + H_2\uparrow\ (Me^{II} = Ca, Sr, Ba)$$

b) prin acțiunea apei, la rece, asupra oxizilor acelorași metale:

$$Me^I_2O + H_2O \longrightarrow 2Me^IOH$$

$$Me^{II}O + H_2O \longrightarrow Me^{II}(OH)_2$$

c) prin acțiunea apei, la rece, asupra hidrurilor ionice ale acelorași metale:

$$Me^IH + H_2O \longrightarrow Me^IOH + H_2\uparrow$$

$$M^{II}H_2 + 2H_2O \longrightarrow Me^{II}(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

d) prin acțiunea apei, la rece, asupra carburilor ionice ale unor metale active:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

e) o reacție unică, obținerea NH_4OH, cunoscut numai în soluție:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

Scanned with OKEN Scanner

f) obținerea alcaliilor, prin electroliza în soluții apoase a halogenurilor alcaline (mai ales cloruri):

$$NaCl \xrightarrow[\text{electroliză}]{H_2O} \underset{\text{catod}}{1/2\ H_2\uparrow} + \underset{\text{baie}}{NaOH} + \underset{\text{anod}}{1/2\ Cl_2}$$

g) bazele mai slabe sînt deplasate din sărurile lor, de către bazele mai puternice:

— recunoașterea NH_3

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

— recuperarea NH_3 din unele subproduse industriale:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

NOTA. Aici se încadrează și procedeul de fabricare a NaOH (caustificarea sodei — cu depunerea $CaCO_3$):

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH + CaCO_3\downarrow$$

și obținerea celor mai mulți hidroxizi, prin reacții de precipitare (din soluții):

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Exemplul 2.

Să se ilustreze prin ecuații, *proprietățile chimice generale ale bazelor.* Scurte explicații.

a) reacții de neutralizare:

1) cu acizii:

$$KOH + HCl \longrightarrow KCl + H_2O$$

$$NH_4OH + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 + H_2O$$

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

2) cu anhidridele acide:

$$KOH + CO_2 \longrightarrow KHCO_3$$

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

sau

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2SO_2 \longrightarrow Ca(HSO_3)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

b) comportarea la încălzire:
1) alcaliile (hidroxizii alcalini) se topesc fără descompunere;
2) ceilalți hidroxizi se deshidratează:

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

c) reacția alcaliilor cu metalele amfotere (Zn, Al ș.a.) are loc la cald, cu deplasarea H_2 și cu formare de săruri (zincați, aluminați, ș.a.):

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

d) reacția cu halogenii:
1) alcaliile, în soluții diluate și la rece, cu clorul, formează cloruri și hipocloriți:

$$2Me^IOH + Cl_2 \longrightarrow Me^ICl + Me^IOCl + H_2O$$

2) în soluții concentrate și la cald, se obțin cloruri și cloriți:

$$Cl_2 + 6Me^IOH \longrightarrow 5Me^ICl + Me^IO_3Cl + 3H_2O$$

e) bazele mai tari, deplasează din sărurile lor, bazele mai slabe. (vezi 3. g).

NOTA. S-ar mai putea adăuga: ionizarea bazelor, comportarea față de indicatori...

1.4.3. *Oxizii. Metode generale de obținere. Proprietăți chimice. Exemple rezolvate*

Exemplul 1.
Să se ilustreze prin ecuații chimice metodele generale de obținere a oxizilor. Scurte explicații.
Rezolvare.
a) prin unire directă:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$2Al + 3/2O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

NOTĂ. Pe această cale nu se obțin oxizii metalelor din extrema dreaptă a seriei tensiunilor, oxizii halogenilor și oxizii gazelor rare.

Scanned with OKEN Scanner

b) prin deshidratarea unor hidroxizi:

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

c) prin descompunerea termică a unor combinații oxigenate:
1) carbonați (cu excepția celor alcalini):

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2\uparrow$$

2) azotații metalelor grele:

$$2Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

d) prin oxidarea oxizilor inferiori:

$$CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$SO_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{cat} SO_3$$

e) prin acțiunea oxcacizilor asupra metalelor din dreapta H în seria tensiunilor:

$$3Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

f) prin deplasare din alți oxizi sau din oxoacizi, cu ajutorul unor reducători:

$$Fe_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

$$As_2O_3 + 3C \longrightarrow 3CO + 2As$$

$$2H_2SO_4 + C \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

g) prin arderea (sau prăjirea) unor combinații (hidrocarburi, hidruri, sulfuri):

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$2AsH_3 + 3O_2 \longrightarrow As_2O_3 + 3H_2O$$

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

h) pe cale indirectă, în cazul unor metale puțin active (Au, Pt, ș.a.), oxizii halogenilor etc.

Scanned with OKEN Scanner

i) prin reducerea unor oxizi superiori:

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

j) prin acțiunea H_2SO_4 asupra unor acizi organici:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

$$C_2H_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4} CO_2 + CO + H_2O$$

Exemplul 2.

Să se ilustreze prin ecuații, *proprietățile generale chimice ale oxizilor*. Scurte explicații.

Rezolvare

a) anhidridele acide, cu apa, formează acizi:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \qquad P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

b) unii oxizi bazici, cu apa, formează baze:

$$Me^I_2O + H_2O \longrightarrow 2Me^IOH \qquad (Me^I = Li, Na, K, ...)$$

$$Me^{II}O + H_2O \longrightarrow Me^{II}(OH)_2 \qquad (Me^{II} = Ca, Sr, Ba)$$

c) reacții de neutralizare:

1) mulți oxizi bazici reacționează cu acizii:

$$ZnO + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

2) anhidridele acide reacționează cu bazele:

$$SO_2 + NaOH \longrightarrow NaHSO_3 \qquad 2CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

$$SO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O \qquad CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

3) unii oxizi bazici reacționează — pe cale uscată — cu unii oxizi acizi cu formare de săruri:

$$CaO + SiO_2 \text{ —— } CaSiO_3$$

$$3CaO + P_2O_5 \text{ —— } Ca_3(PO_4)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

4) oxizii amfoteri reacționează cu acizi, cît și cu baze, cu formare de săruri:

$$Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

d) mulți oxizi ai unor metale din dreapta H în seria activității metalelor se descompun la cald:

$$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$$

$$Au_2O_3 \longrightarrow 2Au + 3/2O_2\uparrow$$

e) cei mai mulți oxizi se pot reduce cu ajutorul unor reducători energici:

$$3V_2O_5 + 10Al \longrightarrow 6V + 5Al_2O_3$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$$

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 3S + 2H_2O$$

f). în general, oxizii acizi nu reacționează cu acizii; o excepție:

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

g) unii oxizi, indiferenți în condiții obișnuite, pot intra în reacții de interes practic, în condiții energice:

$$CO + NaOH \xrightarrow{cat.} HCOONa$$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{cat.} CH_3OH$$

h) oxizii unor metale formează la cald — pe cale uscată — oxizi colorați cu oxidul de cobalt (reacții de recunoaștere la Al, și Zn):

Al_2O_3CoO — albastrul lui Thènard

$ZnOCoO$ — verdele lui Rinnman

Scanned with OKEN Scanner

1.4.4. *Sărurile. Metode generale de obținere. Proprietăți chimice. Exemple rezolvate*

Exemplul 1.

Să se ilustreze prin ecuații chimice, *metodele generale de obținere a sărurilor*. Scurte explicații.

Rezolvare.

a) prin reacții de neutralizare:

1) dintre acizi și baze:

$$HNO_3 + NH_3 \longrightarrow NH_4NO_3$$

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + Al(OH)_3 \longrightarrow AlPO_4 + 3H_2O$$

2) dintre unii oxizi bazici și acizi:

$$2HNO_3 + CuO \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

$$6HCl + Fe_2O_3 \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

$$3H_2SO_4 + Al_2O_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

3) dintre anhidridele acide și baze:

$$CO_2 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3$$

$$CO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

sau

$$2CO_2 + Ca(OH_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

4) dintre un oxid bazic și un oxid acid (pe cale uscată)

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

$$3CaO + P_2O_{45} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

$$Al_2O_3 + CoO \longrightarrow Co(AlO_2)_2$$

b) prin sinteza directă (pe cale uscată):

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

$$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3$$

Scanned with OKEN Scanner

c) prin reacția dintre două săruri, în soluție sau pe cale uscată:

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + ZnS\downarrow$$

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaS$$

d) prin dizolvarea metalelor în acizi:

1) metalele din stînga H în seria tensiunilor, se dizolvă — în general — atît în hidracizi, cît și în oxoacizi:

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

2) metalele din dreapta H în seria tensiunilor se dizolvă în oxoacizi:

$$Hg + 2H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

sau în „apă regală":

$$3Hg + 6HCl + 2HNO_3 \longrightarrow 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

e) prin dizolvarea metalelor amfotere în alcalii:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

NOTA. Metalele amfotere cu activitatea mai redusă, se dizolvă numai în alcalii topite, iar metalele amfotere din dreapta H (Re, ș.a.) în seria tensiunilor, sînt atacate de alcalii topite în prezență de oxidanți.

f) prin reacții de deplasare:

1) a acizilor mai slabi sau mai volatili, din sărurile lor, cu acizi mai tari sau mai puțin volatili:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

Scanned with OKEN Scanner

2) a bazelor mai slabe, din sărurile lor, cu baze mai tari:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

$$CuSO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

3) a unor metale mai puțin active, din combinațiile lor, cu metale mai active (în soluție sau pe cale uscată):

$$CuSO_4 + Zn \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$$

$$Sb_2S_3 + 3Fe \longrightarrow 3FeS + 2Sb$$

g) pe cale electrolitică, cum este cazul hipocloriților, cloraților, ș.m.a.

Exemplul 2.

Să se ilustreze prin ecuații *proprietățile chimice generale ale sărurilor*. Scurte explicații.

Rezolvare

a) reacții de deplasare — vezi ex. 1;
b) reacții cu alte săruri — vezi ex. 1;
c) reacții de hidroliză — vezi cap 1.5;
d) comportarea la încălzire:
1) carbonații (cu excepția celor alcalini) se descompun

$$CaCO_3 \xrightarrow{817^\circ C} CaO + CO_2\uparrow$$

2) bicarbonații trec în carbonați neutri:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

3) azotații se comportă diferit:
— azotații alcalini trec în azotiți:

$$KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + 1/2\ O_2\uparrow$$

— azotații metalelor grele trec în oxizi:

$$2Ba(NO_3) \longrightarrow 2BaO + 4NO_1 + O_2$$

— azotații metalelor „nobile" separă metalul:

$$AgNO_3 \longrightarrow Ag + NO_2\uparrow + 1/2\ O_2\uparrow$$

Scanned with OKEN Scanner

4) numeroase săruri ale metalelor din dreapta H în seria tensiunilor separă metalul:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \longrightarrow Pt + 2NH_3\uparrow + 2HCl\uparrow + 2Cl_2\uparrow$$

5) sulfiții acizi alcalini trec în pirosulfiți:

$$2Me^{I}HSO_3 \longrightarrow Me^{I}_2S_2O_5 + H_2O$$

6) sulfiții alcalini și alte săruri disproporționează (reacții de dismutație):

$$Na_2SO_3 + 3Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S + 3Na_2SO_4$$

$$Hg_2I_2 \longrightarrow HgI_2 + Hg$$

7) aici se încadrează metoda Van Arkel-de Boer de obținere a unor metale prin descompunerea termică a halogenurilor lor (în special ioduri), în vid, la 900°—2000°C, cu depunerea metalului pe un filament de W sau Ta.

e) comportarea față de oxidanți și de reducători:

1) oxidanții puternici trec unele săruri la valențe superioare ale nemetalului.:

$$Me_2SO_3 + 1/2O_2 \longrightarrow Me_2SO_4$$

$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

2) reducătorii puternici trec unele săruri la valențe inferioare ale metalului:

$$2FeCl_3 + H_2S \longrightarrow 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

sau chiar la metal:

$$HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow Hg + SnCl_4$$

f) numeroase săruri au caracter oxidant ($Me^{I}OCl$, $Me^{I}ClO_3$, $Me^{I}ClO_4$ $Me^{I}_2Cr_2O_7$, $Me^{I}MnO_4$, ș.a.), iar altele au caracter reducător (Me^{I}_2, $Me^{I}_2SO_3$, $SnCl_2$, ș.a.).

Exemplul 3.

Să se arate dacă reacțiile de mai jos sînt posibile. Scurte explicații.

A. a) $H_2SO_4 + 2NaF \longrightarrow 2HF + Na_2SO_4$

b) $H_2SO_4 + 2NaCl \longrightarrow 2HCl + Na_2SO_4$

c) $H_2SO_4 + 2NaBr \longrightarrow 2HBr + Na_2SO_4$

d) $H_2SO_4 + 2NaI \longrightarrow 2HI + Na_2SO_4$

Scanned with OKEN Scanner

B. a) $2HCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2KCl + H_2SO_4$
b) $CaSO_4 + H_2O \longrightarrow 2KCl + H_2SO_4$
b) $CaSO_4 + H_2O \longrightarrow CaO + H_2SO_4$
c) $CaCO_3 + H_2O \longrightarrow CaO + H_2CO_3$
d) $Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2\uparrow$
e) $Ag + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + 1/2H_2\uparrow$
f) $CaCl_2 + H_2O \longrightarrow CaO + 2HCl$

C. a) $CuO + H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2$
b) $NaCl + H_2O \longrightarrow NaOH + HCl$
c) $Fe\ inc. + 3H_2O\ vap. \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3/2H_2\uparrow$
d) $CaCO_3 + 2NaOH \longrightarrow Ca(OH)_2 + Na_2CO_3$
e) $NH_3 + NaCl \xrightarrow{H_2O} NaOH + NH_4Cl$

D. a) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow CaO + C_2H_2\uparrow$
b) $Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2AgOH$
c) $CuO + H_2 \longrightarrow CuH_2 + 1/2\ O_2$
d) $FeS_2 + 2O_2 \longrightarrow Fe + 2SO_2$
e) $MgCl_2 + H_2O \longrightarrow MgO + 2HCl$

Rezolvare

A. a) și b) sînt posibile; pot constitui metode de obținere a HF și HCl;
c) și d) nu sînt posibile; HX care s-ar forma, ar fi oxidat la X_2:

$$H_2SO_4 + 2HX \longrightarrow X_2 + SO_2 + 2H_2O\ (X = Br, I)$$

B. a) nu este posibilă; HCl, deși de tărie apropiată de H_2SO_4, nu-l poate deplasa, HCl fiind mai volatil. Reacția inversă este posibilă;
b) nu este posibilă; $CaSO_4$ are o solubilitate neînsemnată în apă (și nici nu ar hidroliza). Reacția inversă este posibilă;
c) nu este posibilă; $CaCO_3$ este insolubil în apă;
d) nu este posibilă; deși se dizolvă în acidul sulfuric, nu deplasează H_2. Corect:

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O;$$

e) nu este posibilă; Ag nu reacționează cu hidracizii (fiind plasat în dreapta H în seria tensiunilor);
f) nu este posibilă; $CaCl_2$ se dizolvă în apă, formînd o soluție. Reacția inversă este posibilă.

Scanned with OKEN Scanner

C. a) nu este posibilă; CuO nu se dizolvă în apă. Reacţia inversă este posibilă;

b) nu este posibilă; NaCl nu hidrolizează. Reacţia inversă este posibilă;

c) nu este posibilă; astfel se comportă de ex. Al (ca metal amfoter). Corect:

$$3Fe\ inc. + 4H_2O\ vap. \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow;$$

d) nu este posibilă (în soluţie nu poate avea loc, iar la temperaturi înalte, $CaCO_3$ se descompune). Reacţia inversă este posibilă („caustifierea sodei").

e) nu este posibilă; NH_3 este o bază mult mai slabă ca NaOH. Reacţia inversă este posibilă.

D. a) nu este posibilă; CaO care s-ar forma, cu apa, trece în $Ca(OH)_2$. Corect:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2;$$

b) nu este posibilă; Ag_2O este insolubilă în apă. Reacţia inversă este posibilă;

c) nu este posibilă (v. redox.). Corect:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O;$$

d) nu este posibilă (v. redox). Corect:

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2;$$

e) nu este posibilă; $MgCl_2$ se dizolvă în apă, formînd o soluţie. Reacţia inversă este posibilă.

1.5. Apa

1.5.1. *Metode generale de obţinere. Proprietăţi fizice şi chimice. Exemple rezolvate*

Exemplul 1.

Să se ilustreze prin ecuaţii chimice, 5—6 metode diferite de obţinere a apei.

Rezolvare

a) prin sinteza directă, din elemente:

$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

b) prin reacții de neutralizare:

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$CaO + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O$$

c) prin reacții de ardere:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

d) prin deshidratarea unor combinații oxohidrogenate:

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

e) prin acțiunea unor oxoacizi asupra unor metale și nemetale:

$$2H_2SO_4 + Cu \longrightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2H_2OSO_4 + C \longrightarrow 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

f) prin reacții de deplasare:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

Exemplul 2.

Să se ilustreze prin ecuații chimice, utilizarea apei la *obținerea acizilor și bazelor.*

Rezolvare.

A. a) prin reacția cu anhidridele acide:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

b) prin reacții de hidroliză:

$$PX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3HX + H_3PO_3 \quad (X = Br, I)$$

Scanned with OKEN Scanner

B. a) prin acțiunea apei asupra metalelor alcaline, metalelor alcalino-pământoase propriu zise, hidrurilor ionice ale acestor metale și asupra unor carburi ionice.

$$Me^{I} + H_2O \longrightarrow Me^{I}OH + 1/2H_2\uparrow \quad (Me^{I} = Li, Na, K, ...)$$

$$Me^{II} + 2H_2O \longrightarrow Me^{II}(OH)_2 + H_2\uparrow \quad (Me^{II} = Ca, Sr, Ba)$$

$$Me^{I}H + H_2O \longrightarrow Me^{I}OH + H_2\uparrow$$

$$Me^{II}H_2 + 2H_2O \longrightarrow Me^{II}(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

b) prin electroliza halogenurilor alcaline, în soluție apoasă:

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} 1/2H_2\uparrow + NaOH + 1/2Cl_2\uparrow$$

Exemplul 3.

Să se ilustreze prin ecuații chimice, reacțiile de hidroliză a sărurilor.

Rezolvare.

a) sărurile provenite din acizi tari și baze tari ($NaCl$, $NaNO_3$, K_2SO_4), nu hidrolizează.

b) sărurile provenite din acizi tari și baze slabe hidrolizează iar soluția obținută are reacție slab acidă:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HCl$$

c) sărurile provenite din acizi slabi și baze tari hidrolizează iar soluția obținută are reacție slab bazică:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + H_2O + CO_2$$

d) sărurile provenite din acizi slabi și baze slabe hidrolizează iar soluția obținută are reacție slab acidă sau slab bazică, după tăria relativă a acidului sau bazei:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2NH_4OH + H_2O + CO_2$$

Exemplul 4. Ce cunoașteți despre:

a) *structura* moleculei de apă?
b) *electroliza* apei?
c) *disocierea termică* a apei?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

a) molecula apei este de tip AB_2 unghiulară, iar legăturile

$\sphericalangle HOH \simeq 104{,}5°$ dintre atomi sînt covalente

$d_{H-O} \simeq 0{,}99$ Å $= 0{,}099$ nm $E_{leg} = 150$ kcal/mol $= 627$ kj/moi

$\mu = 1{,}85$ D ceea ce conferă mare stabilitate,

Conform conceptului mecanic-cuantic, molecula apei se formează prin hibridizare de tip sp^3.

b) apa, fiind un electrolit foarte slab, se poate electroliza numai în prezența unui electrolit tare (H_2SO_4, NaOH, ș.a.) La electrozi se descarcă ionii apei.

$$\text{la catod } 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2\uparrow$$

$$\text{la anod } 2HO^- - 2\bar{e} \longrightarrow H_2O + 1/2O_2\uparrow$$

cu observarea raportului volumetric:

$$H:O = 2:1$$

comparativ cu raportul gravimetric al componentelor apei:

$$H:O = 1:8$$

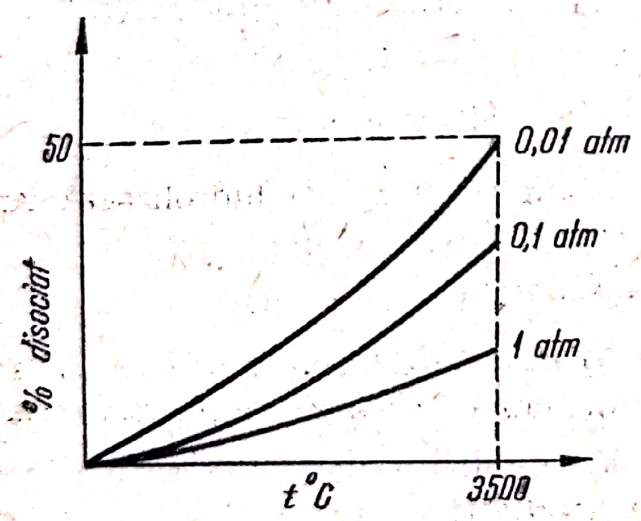


Fig. 1.1. Disocierea termică a apei

c) apa, fiind o combinație foarte stabilă, se disociază termic în condiții foarte energice, conform ecuației:

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

Astfel, la ~3500°C și ~0,1 atm, disocierea ajunge abia la ~50%.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 5.

Să se indice cîteva *mărimi fizice* stabilite în funcție de unele proprietăți ale apei.

Rezolvare.

a) punctul 0 și 100 din scara termometrică Celsius, au fost fixate în funcție de temperaturile de congelare, respectiv de fierbere ale apei.

b) gradul de viscozitate Engler (°E), un lichid care are 5°E, curge de 5 ori mai încet decît apa.

c) unitatea de capacitate calorică, raportată la 1 g apă, este chiar căldura specifică a apei- caloria mică (azi înlocuită cu: 1 cal = = 4,1868 joule).

d) unitatea de masă (kg), reprezintă masa 1 dm^3 apă distilată la 4°C.

e) unitatea de capacitate (dm^3), reprezintă volumul ocupat la 4°C, de 1 kg apă distilată.

Exemplul 6.

Ce cunoașteți despre *reacția metalelor și a unor nemetale cu apa*?

Rezolvare.

A. a) apa reacționează energic, la rece, cu metalele alcaline și alcalinopămîntoase propriu zise, cu formarea hidroxizilor corespunzători și cu deplasarea H_2:

$$Me^{I} + H_2O \longrightarrow Me^{I}OH + 1/2\ H_2\uparrow \quad (Me^{I} = Li, Na, K, ...)$$

$$Me^{II} + 2H_2O \longrightarrow Me^{II}(OH)_2 + H_2\uparrow \quad (Me^{II} = Ca, Sr, Ba)$$

b) cu multe metale uzuale, apa reacționează la temperaturi mai ridicate, cu deplasarea H_2:

$$3Fe\ inc. + 4H_2O\ vap. \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

$$Al\ amalg. + 3H_2O\ vap. \longrightarrow Al(OH)_3 + 3/2\ H_2\uparrow$$

c) apa nu reacționează cu metalele din dreapta H în seria tensiunilor.

B. a) reacția apei cu halogenii:

1. cu fluorul, reacționează energic, chiar la temperaturi mai joase:

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + 1/2\ O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

2. cu clorul, reacția are loc în două etape:

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HClO$$

și

$$HClO \longrightarrow HCl + 1/2O_2$$

3. cu bromul și iodul, reacția este lentă.

b) cu carbonul incandescent, reacția conduce la gaz de apă (combustibil superior și materie primă în industria chimică):

$$C\ inc. + H_2O\ vap. \longrightarrow CO + H_2$$

c) cu fosforul, reacția conduce la H_3PO_4, cu deplasarea H_2:

$$P + 4H_2O\ vap. \longrightarrow H_3PO_4 + 5/2\ H_2\uparrow$$

Exemplul 7.

Ce se înțelege prin: a) hidrați cristalini; b) higroscopicitate; c) delicvescență; d) eflorescență?

Rezolvare.

a) *hidrații cristalini* (*cristalohidrații*) sînt compuși (acizi, baze, oxizi și mai ales săruri) care adiționează un număr de molecule de apă (*apă de cristalizare*, ce se poate îndepărta la 105—110°C, obținîndu-se sarea anhidră).

Exemple:

$AlF_3 \cdot H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$Fe_2(SO_4)3 \cdot 9H_1O$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
$Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$Me^{I}Me^{III}(SO_4)_2.12H_2O$
$Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

b) prin *higroscopicitate* se înțelege proprietatea unor substanțe (*higroscopice*) de a absorbi — la temperatura obișnuită — vaporii de apă din mediul înconjurător.

Exemple: H_2SO_4conc., $CaCl_2$, P_2O_5.

c) prin *delicvescență* se înțelege proprietatea unor săruri anhidre și cristalohidrați inferiori (substanțe *delicvescente*) de a absorbi vapori de apă din mediul înconjurător, peste limita lor de stabilitate și de a se dizolva în apa absorbită (se formează o soluție).

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu: $CaCl_2.6H_2O$.

NOTA. Fenomenul are loc cînd tensiunea de vapori a soluției este mai mică decît presiunea de vapori a apei (din mediul înconjurător).

d) prin *eflorescență* se înțelege proprietatea cristalohidraților (substanțe *eflorescente*) de a pierde — la temperatura obișnuită — o parte din apa de cristalizare (trecînd într-o pulbere fină).

Exemple: $Na_2CO_3.10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

NOTA. Fenomenul are loc cînd presiunea de vapori a apei (din mediul înconjurător) este mai mică decît tensiunea de disociere a cirstalohidratului.

Exemplul 8.

Să se arate dacă reacțiile de mai jos sînt posibile. Scurte explicații. Să se scrie corect cele greșite.

A. a) $CaCl_2 + H_2O \longrightarrow CaO + 2HCl$
b) $NaCl + H_2O \longrightarrow NaOH + HCl$
c) $Na_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2SO_4$
d) $KNO_3 + H_2O \longrightarrow KOH + HNO_3$

B. a) $CaCO_3 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + CO_2$
b) $CaSO_4 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2SO_4$
c) $AgCl + H_2O \longrightarrow AgOH + HCl$
d) $CuO + H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2$

C. a) $Ca + H_2O \longrightarrow CaO + H_2\uparrow$
b) $Cu + H_2O \longrightarrow CuO + H_2\uparrow$
c) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow CaO + C_2H_2\uparrow$
d) $H_2S + 2H_2O \longrightarrow SO_3 + 3H_2\uparrow$

D. a) $2Al + 3H_2O\ vap. \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2\uparrow$
b) $Fe + 3H_2O\ vap. \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3/2\ H_2\uparrow$
c) $2Au + 3H_2O\ vap. \longrightarrow Au_2O_3 + 3/2\ H_2\uparrow$

Rezolvare.

A. a, b, c, d — toate sînt greșite; nici una din sărurile date, nu hidrolizează. Toate reacțiile inverse sînt posibile (reacții de neutralizare).

B. a, b, c, d — toate sînt greșite; nici unul din compușii dați nu se dizolvă în apă și nici nu reacționează cu apa. Reacțiile inverse a, b și d sînt posibile.

C. toate sînt greșite;
a) CaO care s-ar forma, cu apa, trece în $Ca(OH)_2$; corect:

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Cu nu reacţionează cu apa; reacţia inversă este posibilă.
c) CaO care s-ar forma, cu apa, trece în $Ca(OH)_2$; corect:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

d) H_2S se dizolvă în apă, fără să reacţioneze cu apa.

D. a) este posibilă numai la temperaturi ridicate, mai ales cu Al amalgamat şi conduce la $Al(OH)_3$, nu la Al_2O_3;
b) este greşită, Fe nu este un metal amfoter; corect:

$$3Fe\ inc. + 4H_2O\ vap. \xrightarrow{>500^\circ C} Fe_3O_4 + 4H_2$$

c) este greşită, Au nu reacţionează cu apa.

Exemplul 9.

Ce este (ce sînt):

a) apa tare	f) apa de var	k) apa oxigenată
b) apa regală	g) apa de barită	l) apa de clor
c) apa de Javel	h) apa grea	m) apa supergrea
d) apa de plumb	i) apa de brom	n) apele amoniacale
e) apa dură	j) apa de cristalizare	o) apele pirolignoase

Rezolvare.

a) *apa tare*: — denumirea neştiinţifică a soluţiei HNO_3 69% (amestec azeotrop, distilă la 120°C). În practică, denumirea este atribuită uneori şi soluţiei de HCl (folosită de pildă la obţinerea „apei de lipit", prin dizolvarea zincului);

b) *apa regală* — amestec de HCl conc. şi HNO_3 conc. (mai obişnuit: 3 vol. HNO_3 70% şi 1 vol. HCl 37%);

c) *apă de Javel* — soluţie apoasă de KClO (practic, aceeaşi cu apa lui Labaraque;)

d) *apa de plumb* — sau zahăr de plumb — soluţie de acetat de plumb $Pb(CH_3—COO)_2$

e) *apă dură* — apă naturală cu conţinut (în principal) de săruri de calciu şi de magneziu;

f) *apă de var* — sinonim cu soluţie $Ca(OH)_2$ — soluţie limpede şi incoloră de $Ca(OH)_2$;

g) *apa de barită* — soluţie saturată de $Ba(OH)_2$;

h) *apa grea* — sinonim cu oxid de deuteriu D_2O;

i) *apa de brom* — soluţie apoasă de brom 3,5%;

j) *apa de cristalizare* — (vezi hidraţii cristalini, 7, a);

k) *apa oxigenată* — sau peroxid de hidrogen H_2O_2;
În comerţ — perhidrol, soluţie ~30% H_2O_2;

Scanned with OKEN Scanner

l) *apa de clor* — soluție 3 vol. Cl_2 în 1 vol. H_2O (mai conține și HCl și HClO);

m) *apa supergrea* — sinonim cu oxid de tritiu T_2O;

n) *ape amoniacale* — fracțiunea lichidă rezultată la distilarea uscată a cărbunilor de pământ;

o) *ape pirolignoase* — fracțiunea lichidă rezultată la distilarea uscată a lemnului.

1.5.2. *Duritatea apei*

1.5.2.1. **Generalități.** Duritatea constituie principalul indice de calitate al apelor industriale. În înțelesul restrîns al noțiunii, duritatea reprezintă proprietatea transmisă apei de către conținutul în săruri de Ca și de Mg. În înțelesul larg al termenului, duritatea este imprimată apei de către toți cationii, în afara celor alcalini.

Distingem: a) *duritatea temporară*, (d_t), imprimată de carbonatul acid de calciu și de magneziu, (Ca, Mg) $(HCO_3)_2$. Această componentă a durității, se poate înlătura prin încălzirea apei la 70—80°C:

$$(Ca, Mg)(HCO_3)_2 \rightleftharpoons (Ca, Mg)CO_3 + H_2O + CO_2.$$

b) *duritatea permanentă*, (d_p), imprimată de sulfați, cloruri ș.a.

c) *duritatea totală*, (d_T), suma celor două componente.

Unitatea de măsură a durității apelor este gradul de duritate, °*dur*. În diverse țări se utilizează:

gradul de duritate:	care corespunde unui conținut echivalent cu;	
francez	10 mg $CaCO_3$	la 1 l apă
german	10 mg CaO	la 1 l apă
englez	10 mg $CaCO_3$	la 0,7 l apă

În țara noastră se folosesc în prezent:

— *gradul de duritate german* care măsoară duritatea transmisă apei de către un conținut de săruri echivalent cu 10 mg CaO 1 l apă;

— *milival* (URSS, Gost 6055-51):

1 mval Ca^{2+} = 20 mg Ca^{2+}/1 l apă

1 mval Mg^{2+} = 12 Mg^{2+}/1 l apă

Scanned with OKEN Scanner

cu relațiile de transformare:

1 mval = 2,8°dur și 1°dur = 0,357 mval

Cum se ajunge la relația 1 mval = 2,8° dur?

R. 56 mg CaO ..... 40 mg Ca

10 mg CaO(1° dur)... x = 7,1 mg Ca

1 mval Ca^{2+} = 20 mg Ca^{2+}

și 1 mval = $\frac{20}{7,15} \simeq 2,8°$ dur

După duritatea lor distingem:

ape	dur	mval
foarte moi	0—4	0—1,5
moi	4—8	1,5—3,0
semi dure	8—15	3,0—6,0
dure	15—30	6,0—10,0
foarte dure	30	10,0

1.5.2.2. Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Se cere d a unei ape, dacă pentru reacția cu carbonatul acid conținut în 100 cm^3 apă, se consumă 5 cm^3 HCl 1/10 n.

Rezolvare.

acidul consumat:

$$36,5 \times \frac{1}{10} \times \frac{5}{1000} = 0,01825 \text{ g sau } 18,26 \text{ mg HCl}$$

$$2HCl + Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$2 \times 36,5$ mg HCl . . . 1 mmol $Ca(HCO_3)_2$ ... 56mg CaO . . . . 40 mg Ca
18,25 mg HCl . . . . . $x = 14$ mg CaO; $y = 10$ mgCa
deci,

la 1 l apă . . . . 140 mg CaO și 140: 10 = 14° dur

sau

la 1 l apă . . . 100 mg Ca^{2+} și 100: 20 = 5 mval
verificare: 14: 2,8 = 5 mval

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 2.

Care este duritatea unei soluții de $CaCl_2$ 0,02%?

Rezolvare.

Considerăm 1 l apă, care conține 0,2 g $CaCl_2$ (200 mg) (s-a considerat densitatea neglijabilă).

111 mg $CaCl_2$ . . . . 56 mg CaO . . . 40 mg Ca^{2+}
200 mg $CaCl_2$ ... x = 100 mg CaO . . . y = 72 mg Ca^{2+}

deci

100 : 10 = 10° dur sau 72 : 20 = 3,6 mval

1.5.2.3.. Aplicații de calcul

1. Se cere duritatea unei soluții de:

A.	a) $CaCl_2$	0,02 %	R. 10° dur sau 3,6 mval
	b) $MgSO_4$	0,05 %	R. 23,3° dur sau 8,33 mval
	c) $Al_2(SO_4)_3$	0,06 %	R. 30° dur sau 10,7 mval
	d) $CaSO_4$	0,05 %	R. 20,6° dur sau 7,3 mval
	e) $Mg(HCO_3)_2$	0,06 %	R. 23° dur sau 8,17 mval
B.	a) $BaCl_2$	0,01 *m*	R. 56° dur sau 20 mval
	b) $CaSO_4$	0,02 *m*	R. 112° dur sau 40 mval
	c) $MgSO_4$	0,01 *m*	R. 56° dur sau 20 mval
	d) $Ca(HCO_3)_2$	0,005*n*	R. 28° dur sau 10 mval
	e) $MgCl_2$	0,002*n*	R. 11,2° dur sau 4 mval

2. Se cere d_T a unei ape, știind că:

A. 500 cm^3 apă conțin: R. 40,4° dur sau 14.42 mval
0,162 g $Ca(HCO_3)_2$
0,068 g $CaSO_4$
0,20 g $MgCl_2$

B. 5 l apă conțin: R. 9,5° dur sau 3,39 mval
0,5 g $Ca(HCO_3)_2$
0,1 g $CaSO_4$
0,5 g $MgSO_4$

C. 1 l apă conține: R. 25,48° dur sau 9,1 mval
42 mg ioni Mg^{2+}
și 112 mg ioni Ca^{2+}

3. Să se determine d_t a unei probe de apă, știind că:

Scanned with OKEN Scanner

A. La dedurizarea a 100 l apă, se consumă 7 g $Ca(OH)_2$.

R. 5,3° dur sau 1,9 mval.

B. 50 l apă conţin 4,5 g $Mg(HCO_3)_2$

R. 3,36° dur sau 1,2 mval

C. La dedurizarea a 100 cm^3 apă s-au consumat 2,5 cm^3 soluţie HCl cu titrul $T = 0{,}004$.

R. 7,6° dur sau 2,71 mol.

D. Pentru dedurizarea a 100 cm^3 apă, ce conţine $Ca(HCO_3)_2$, se consumă 2,5 cm^3 soluţie HCl 0,12 *n*.

R. 8,4° dur sau 3 mval.

E. La dedurizarea a 100 l apă s-au consumat 15,9 g Na_2CO_3.

R. 8,4° dur sau 3 mval.

F. Carbonatul acid conţinut în 100 cm^3 apă consumă 5 cm^3 soluţie HCl 0,1 *n*.

R. 14° dur sau 5 mval.

G. La 1 l apă se găsesc 0,146 g $Mg(HCO_3)_2$.

R. 5,6° dur sau 2 mval.

4. Să se determine duritatea unei probe de apă, ştiind că: pentru îndepărtarea ionilor Ca^{2+} din 50 l apă se consumă 10,8 g borax anhidru.

R. 6° dur sau 2,14 mval.

5. A. *d*. a unei ape este de 7° dur.
Cîţi cm^3 soluţie HCl 0,1 *n* se consumă la neutralizarea carbonatului acid conţinut în 100 cm^3 apă?

R. 25 cm^3 soluţie HCl 0,1 *n*.

B. d_t a unei ape trebuie să scadă de la 14° dur la 6° dur.
Ce cantitate de $Ca(OH)_2$ se consumă la dedurizarea a 1000 m^3 apă?

R. 105,7 kg.

C. Cîte g Na_2CO_3 sînt necesare pentru dedurizarea unei ape cu 13° dur?

R. 0,246 g.

D. Cîte g Na_2CO_3 sînt necesare pentru dedurizarea a 500 cm^3 apă cu 10,5° dur?

R. 0,1 g Na_2CO_3

Scanned with OKEN Scanner

E. Cîte g Na_2CO_3 trebuie să se adauge la 10 l apă, pentru a-i înlătura d_T egală cu 4,64 mval?

R. 2,46 g Na_2CO_3.

F. Cîte g var stins trebuie să se adauge la 1000 l apă, pentru a îndepărta d_t a apei, care este de 2,86 mval?

R. 105,8 g Na_2CO_3

G. O probă de apă, ce conține numai $Ca(HCO_3)_2$, are duritatea de 1,785 mval. Se cere masa $Ca(HCO_3)_2$ conținut într-un litru de apă.

R. 144,6 mg $Ca(HCO_3)_2$

H. Care este conținutul în $Ca(HCO_3)_2$ a 1000 l apă, pentru care s-au consumat (la dedurizarea) 10 l soluția $Ca(HCO_3)_2$ 1 *m*?

R. 1 620 g $Ca(HCO_3)_2$

6. A. 1 l apă conține un amestec (oarecare) de 4,6 g carbonat acid și sulfat de calciu. Amestecul conține 1,2 g metal.

Se cere: a) compoziția amestecului;
b) d_t, d_p și d_T a apei.

R. a) 0,02 mol $Ca(HCO_3)_2$ și 0,01 mol $CaSO_4$;
b) $d_t = 112°$ dur sau 40 mval;
$d_p = 56°$ dur sau 20 mval;
$d_T = 168°$ dur sau 60 mval.

B. 0,5 l apă conține 0,412 g amestec (oarecare) de carbonat acid și sulfat de magneziu. Amestecul conține 0,072 g metal. Se cere:
a) compoziția amestecului;
b) d_t, d_p și d_T a apei;

a) 0,002 mol $Mg(HCO_3)_2$ și 0,001 mol $MgSO_4$;
$d_t = 5,6°$ dur sau 2 mval;
$d_p = 2,80$ dur sau 1 mval;
$d_T = 8,4°$ dur sau 3 mval.

C. 5 l apă conțin 0,409g amestec echimolecular de $Ca(HCO_3)_2$ $CaSO_4$ și $CaCl_2$.

Se cere: a) compoziția amestecului;
b) d_t, d_p și d_T a apei.

R. a) cîte 0,001 mol;
b) $d_t = 1,12°$ dur sau 0,4 mval;
$d_p = 2,24°$ dur sau 0,8 mval;
$d_T = 3,36°$ dur sau 1,2 mval.

Scanned with OKEN Scanner

D. 2 l apă conține 0,361 g amestec echimolecular de $Mg(HCO_3)_2$, $MgSO_4$ și $MgCl_2$.
Se cere:
a) compoziția amestecului;
b) d_t, d_p și d_T a apei.

R. a) cîte 0,001 mol;
b) $d_t = 2{,}8°$ dur sau 1 mval
$d_p = 5{,}6°$ dur sau 2 mval;
$d_T = 8{,}4°$ dur sau 3 mval.

Scanned with OKEN Scanner

2. Mărimi și legi fundamentale în chimie

2.1. Mărimi fundamentale

2.1.1. *Masă atomică, atom-gram, kiloatom-gram*

Masa atomică, A ,este o mărime relativă care arată de cîte ori atomul unui element este mai mare decît unitatea de masă atomică (u.m.a.); *u.m.a.*, adoptată în 1961, *daltonul*, se definește ca fiind exact egală cu 1/12 parte din masa atomului neutru de carbon-izotopul $^{12}_{6}C$:

$$1d = \frac{1}{12} \times m^{12}_{6}C = 1{,}66033 \times 10^{-27}\ \text{kg}.$$

În calcule se folosesc mase atomice rotunjite.

Exemple.

$$A_H = 1, \quad A_C = 12, \quad A_{Fe} = 56.$$

Atom-gram (*atom-g*) este o mărime dimensională ce reprezintă cantitatea în g dintr-un element, numeric egală cu masa lui atomică. Se calculează exprimînd masa atomică în g.

Exemple.

1 atom-g O = 16 g, 1 atom-g Al = 27 g,

---

* Masa atomică abslută, mA, este o mărime fizică, ce se calculează astfel:

$$mA = \frac{A}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = \frac{A}{N}$$

Exemple.

Masa absolută a atomului de H $= \dfrac{1{,}008}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}673 \cdot 10^{-24}$ g.

Masa absolută a atomului de O $= \dfrac{16}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 26{,}557 \cdot 10^{-24}$ g.

Scanned with OKEN Scanner

Kiloatom-gram (*katom-g*) este o mărime derivată: 1 katom-g = $= 10^3$ atom-g, și se definește ca mărimea dimensională ce reprezintă cantitatea în kg dintr-un element, numeric egală cu masa lui atomică. Se calculează exprimînd masa atomică în kg.

Exemple.

1 katom-g Cu = 64 kg, 1 katom-g C = 12 kg.

Aplicații rezolvate.

A. Cîte g reprezintă:

a) 10 atom-g H — R. 10×1 g
b) 0,1 katom-g O — R. $0{,}1 \times 10^3 \times 16$ g

B. Cîți atom-g reprezintă:

a) 96 g C — R. 96 : 12 atom-g
b) 0,2 katom-g N — R. $0{,}2 \times 10^3$ atom-g

C. Cîți katom-g reprezintă:

a) 800 g Ca — R. $(800 : 40) \times 10^{-3}$ katom-g
b) 50 atom-g Ag — R. 50×10^{-3} katom-g

Exerciții propuse

A. Cîte g reprezintă:

a) 10 atom-g Ca
b) 5 atom-g Al
c) 2 atom-g S
d) 0,5 katom-g O
e) o,2 katom-g C
f) 0,1 katom-g Fe

B. Cîți atom-g reprezintă:

a) 70 g N
b) 80 g O
c) 3,55 g Cl
d) 0,4 katom-g Cu
e) 0,3 katom-g Ag
f) 0,2 katom-g Au

C. Cîți katom-g reprezintă:

a) 100 g H
b) 320 g O
c) 560 g N
d) 40 atom-g Zn
e) 30 atom-g Cd
f) 20 atom-g Hg

2.1.2. *Masă moleculară, molecula-gram, milimol, kilomol*

Masa moleculară, *M* este o mărime relativă ce arată de cîte ori molecula unui element poliatomic sau molecula unei combinații este mai mare decît u.m.a.

Scanned with OKEN Scanner

Conform legii conservării, masa moleculară reprezintă suma maselor atomice ale elementelor componente (firește, ținînd seama de coeficienții stoechiometrici).

În calcule se folosesc mase moleculare rotunjite.

Exemple.

$$M_{H_2} = 2, \quad M_{HCl} = 35{,}5, \quad M_{NaOH} = 40,$$

$$M_{CO_2} = 44, \quad M_{NaCl} = 58.5$$

Molecula-gram, mol, este o mărime dimensională ce reprezintă cantitatea în g dintr-o substanță, numeric egală cu masa ei moleculară.

Molul a fost introdus ca unitate pentru cantitatea de substanță în S.I., a șaptea unitate fundamentală a acestui sistem. Cantitatea de substanță ce conține un număr de molecule egal cu N, numărul lui Avogadro, se numește mol.

Se calculează exprimînd masa moleculară în g.

Exemple.

1 mol O_2 = 32 g, 1 mol H_2SO_4 = 98 g,

1 mol KOH = 56 g, 1 mol CaO = 56 g, 1 mol $MgCO_3$ = 84 g.

Milimol, mmol, este o mărime derivată:

$$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

și reprezintă cantitatea în mg dintr-o substanță, numeric egală cu masa ei moleculară. Se calculează exprimînd masa moleculară în mg.

Exemple.

1 mmol F_2 = 38 mg, 1 mmol H_3PO_4 = 98 mg

Kilomol, kmol, este o mărime derivată:

$$1 \text{ kmol} = 10^{3} \text{ mol}$$

și reprezintă cantitatea în kg dintr-o substanță, numeric egală cu masa ei moleculară. Se calculează exprimînd masa moleculară în kg.

Exemple.

1 kmol Cl_2 = 71 kg, 1 kmol HNO_3 = 63 kg

Scanned with OKEN Scanner

Aplicații rezolvate.

A. Cîte g reprezintă:

a)	4	mol	H_2	R. 4×2 g
b)	400	mmol	CaO	R. $400 \times 55 \times 10^{-3}$ g
c)	0,04	kmol	H_2SO_4	R. $0,4 \times 10^3 \times 98$ g

B. Cîți mol reprezintă:

a)	8	g	$CuSO_4$	R. 8 : 160 mol
b)	200	mmol	KOH	R. 200×10^{-3} mol
c)	0,2	kmol	HNO_3	R. $0,2 \times 10^3$ mol

C. Cîți mmol reprezintă:

a)	2,2	g	CO_2	R. $(2,2 : 44) \times 10^{-3}$ mmol
b)	0,3	mol	NaCl	R. $0,3 \times 10^3$ mmol
c)	0,001	kmol	$Ca(OH)_2$	R. $0,001 \times 10^3 \times 10^3$ mmol

D. Cîți kmol reprezintă:

a)	128	g	SO_2	R. $(128 : 64) \times 10^3$ kmol
b)	500	mol	H_3PO_4	R. 500×10^{-3} kmol
c)	600	mmol	NH_4OH	R. $(60 \times 10^{-3}) \times 10^{-3}$ kmol

Exerciții propuse

A. Cîte g reprezintă:

a)	0,5	mol	$CuSO_4$	f)	1	kmol	CH_4
b)	0,2	mol	$CuSO_4$	g)	6	kmol	CH_2O
c)	0,1	mol	Al_2O_3	h)	2,5	kmol	HCOOH
d)	0,05	mol	$CaCO_3$	i)	20	mmol	$CH_3—OH$
e)	0,01	mol	CaC_2	j)	40	mmol	$CH_3—CO—CH_3$
				k)	60	mmol	$C_6H_{12}O_6$

B. Cîți mol reprezintă:

a)	5,2	g	C_2H_2	f)	20	mmol	Fe_2O_3
b)	9	g	C_2H_6	g)	40	mmol	Cu_2S
c)	0,78	g	C_6H_6	h)	64	mmol	NaCl
d)	24	g	CH_3COOH	i)	0,5	kmol	CO_2
e)	11,6	g	$CH_3—O—CH_3$	j)	0,2	kmol	CO
				k)	0,1	kmol	SO_2

Scanned with OKEN Scanner

C. Cîte kg reprezintă:

a) 0,2 kmol $Ca(OH)_2$
b) 0,05 kmol HNO_3
c) 0,02 kmol KO
d) 5 kmol $CuSO_4$
e) 8 kmol $CaCO_3$

D. Cîți kmol reprezintă:

a) 1,2 kg FeS_2
b) 3,2 kg Fe_2O_3
c) 320 kg CH_4
d) 3,9 kg C_6H_6
e) 0,23 kg C_2H_5OH

2.1.3. *Transformări de mărimi*

Aplicații rezolvate.

A. Cîte g reprezintă:

a) 8 atom-g Br — R. 8×80 g
b) 4 mol CaC_2 — R. 4×64 g
c) 1/2 kmol Al_2O_3 — R. $1/2 \times 10^3 \times 102$ g

B. Cîți atom-g reprezintă:

a) 2,4 g C — R. 2,4 : 12 atom-g
b) 4 mol I_2 — R. 4×2 atom-g
c) 1/50 kmol N_2 — R. $1/50 \times 10^3 \times 2$ atom-g

C. Cîți mol reprezintă:

a) 0,84 g $NaHCO_3$ — R. 0,84 mol : 84 mol
b) 5 atom-g Br — R. 5 : 2 mol
c) 1/25 kmol NH_4HCO_3 — R. $1/2 \times 10^3$ mol

D. Cîți kmol reprezintă:

a) 190 g F_2 — R. $(190 : 38) \times 10^{-3}$ kmol
b) 60 atom-g H — R. $(60 : 2) \times 10^{-3}$ kmol
c) 4 mol NH_4HSO_4 — R. 4×10^{-3} kmol

Exerciții propuse

A. Cîte g reprezintă:

a) 4 atom-g I
b) 5 katom-g C
c) 0,5 mol Al_4C_3
d. 1/500 kmol CaO
e) 0,1 atom-g Cl
f) 1/40 katom-g Cu
g) 0,2 mol CaC_2
h) 1/50 kmol SO_2

B. Cîți atom-g reprezintă:

a) 3,2 g O_2
b) 0,4 katom-g N
c) 3 mol Br_2
d) 0,05 kmol I_2
e) 7,6 g F_2
f) 0,2 katom-g Ag
g) 40 mol I
h) 0,02 kmol Ne

Scanned with OKEN Scanner

C. Cîți katom-g reprezintă:

a)	1 200	g	Ca	e)	112	g	Fe
b)	30	atom-g	Mg	f)	25	atom-g	Au
c)	25	mol	H_2	g)	80	mol	Ar
d)	6	kmol	N_2	h)	0,04	kmol	O_2

D. Cîți mol reprezintă:

a)	27,2	g	$CaSO_4$	e)	16,8	g	$MgCO_3$
b)	12	atom-g	F	f)	60	atom-g	Kr
c)	0,1	katom-g	He	g)	0,6	katom-g	H
d)	0,02	kmol	HNO_3	h)	0,05	kmol	$Ca(OH)_2$

E. Cîți kmol reprezintă:

a)	490	g	H_3PO_4	e)	100	g	Mg_3N_2
b)	100	atom-g	Ar	f)	4	atom-g	Xe
c)	40	katom-g	Al	g)	0,4	katom-g	Rn
d)	50	mol	NH_4NO_3	h)	40	mol	Cu_2S

atom-gram, atom-g

mărime dimensională, reprezintă cantitatea în g dintr-un element, numeric egală cu masa lui atomică Se calculează exprimînd masa atomică în g. Un atom-g conține N atomi.

kiloatom-gram, katom-g

mărime dimensională, reprezintă cantitatea în kg dintr-un element, numeric egală cu masa lui atomică. Se calculează exprimînd masa atomică in kg.

1 katom-g = 10^3atom-g

masa atomică, A

mărime relativă ce arată de cîte ori atomul unui element este mai mare decît u.m.a. (1/12 din masa izotopului $^{12}_{6}C$). În calcule, se folosesc valori rotunjite

↑

Mărimile fundamentale ale teoriei atomo-moleculare

↓

masa moleculară, M

mărime relativă ce arată de cîte ori molecula unei substanțe (element poliatomic sau combinație) este mai maree decît u.a.m. Reprezintă suma maselor atomice ale elementelor componente (legea conservării). În calcule se folosesc valori rotunjite.

kilomol, kmol

mărime dimensională, reprezintă cantitatea în kg dintr-o substanță, numeric egală cu masa ei moleculară Se calculează exprimînd masa moleculară în kg

1 kmol = 10^3 mol

molecul gram, mol

mărime dimensională, reprezintă cantitatea în g dintr-o substanță, numeric egală cu masa ei moleculară și care conține N molecule. ($N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$).

Se calculează exprimînd masa moleculară în g.

milimol, mmol

mărime dimensională, reprezintă cantitatea în mg dintr-o substanță, numeric egală cu masa ei moleculară. Se calculează exprimînd masa moleculară în mg.

1 mmol = 10^{-3} mol

Scanned with OKEN Scanner

2.2. Legi fundamentale

2.2.1. *Legea conservării masei*

Descoperită în 1748 de M.V. Lomonosov (aspectul conservării masei) și în 1772 de A.L. Lavoisier (aspectul conservării elementelor), legea conservării masei se enunță:

Suma maselor substanțelor care intră într-un proces chimic, este riguros egală cu suma maselor substanțelor care rezultă din acel proces.

Este o lege universală pentru toate formele, proprietățile și manifestările materiei și face parte dintr-un principiu mai general — conservarea materiei și energiei — cu aplicații în toate domeniile de activitate tehnică.

Astfel exrimată, legea nu are o valabilitate absolută, deoarece masa în mișcare m_v, variază față de masa în repaus m_0, în funcție de viteza v și de cea a luminii în vid, c, conform relației lui Einstein:

$$m_v = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

Masa, m, (grame sau kg) și energia E (ergi sau jouli) sînt proprietăți ale materiei, care conform teoriei relativității restrînse, sînt legate prin relația:

$$E = mc^2$$

În conformitate cu această relație, degajarea căldurii, în unele reacții chimice, este implicit însoțită de o pierdere de masă

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

Pierderii de masă de 1 kg îi corespunde o pierdere de energie uriașă, de ordinul: $(1\text{g}) \times (3 \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 9 \cdot 10^{20}$ erg.

În reacțiile chimice energice, se degajă doar circa 10^5. cal/mol ceea ce corespunde unei pierderi infime de masă (circa $3 \cdot 10^{-9}$ g) imposibil de decelat.

Din aceste motive, expresia legii conservării masei în forma enunțată este valabilă la reacțiile chimice obișnuite. În reacțiile nucleare, cum este cea a bombardării nucleelor de litiu cu protoni:

$$^{7}_{3}\text{Li} + {}^{1}_{1}\text{H} \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}\text{He} + 17{,}3\ \text{MeV}$$

are loc o micșorare importantă a masei totale:

$$7{,}01600\ \text{g} + 1{,}007897\ \text{g} - 2 \times 4{,}00260\ \text{g} = 0{,}018697\ \text{g}$$

$$(1\ \text{MeV} = 10^6\ \text{eV};\quad 1\ \text{eV} = 23\,060\ \text{cal/mol}).$$

Avînd în vedere aceste cazuri, legea conservării masei și energiei, universal valabilă, este:

Suma maselor și energiilor reactanților și produșilor de reacție, într-un sistem închis, este constantă, sau suma maselor reactanților este egală cu a produșilor de reacție plus deficitul de masă dat de relația lui Einstein:

$$\Sigma m_i + \Sigma \frac{E_i}{c^2} = \text{const.}$$

$$\Sigma m_{react} = \Sigma m_{produși} + \Delta m$$

Scanned with OKEN Scanner

Legea se verifică numai în unități de masă (verificarea în volume conduce la erori, deoarece numeroase reacții în fază gazoasă au loc cu modificare de volum).

Exemple

$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$ $\qquad$ $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow$

$2g + 16\ g = 18\ g$ $\qquad$ $100\ g = 56\ g + 44\ g$

Legea conservării stă la baza formulelor, ecuațiilor și calculelor tehno-chimice, iar aspecte ale acestei legi se întîlnesc în: reacțiile nucleare, reacțiile redox (legea electroneutralității), reacțiile termochimice (legea Laplace—Lavoisier) ș.a.

Verificarea legii a fost realizată în 1908 de către H. Landolt și L. Eőtvős, asupra unor mase în jurul a 1000 g, cu erori de ordinul $10^6 - 10^{-7}\%$.

Importanța filozofică a legii conservării constă în aceea că afirmă și dovedește caracterul increabil și indestructibil al materiei și caracterul ei de veșnică transformare.

2.2.2. *Legile proporțiilor*

2.2.2.1. **Legea proporțiilor constante** (sau legea proporțiilor definite sau legea constantei compoziției).

Ca rezultat al unei polemici științifice cu Cl.L. Berthollet (care susținea că substanțele interacționează în proporții nelimitate), în 1799, L.J. Proust enunță legea proporțiilor constante:

Indiferent pe ce cale se obține o combinație chimică, componentele ce o alcătuiesc, se unesc întotdeauna în proporții de masă constante, sau:

Substanțele interacționează în raporturi de masă constante.

Dacă unul din reactanți este în exces, atunci excesul rămîne nereacționat. Așa de exemplu, apa se poate obține pe mai multe căi:

$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$$

$$NaOH + HCl \longrightarrow H_2O + NaCl$$

$$C_2H_2 + 5/2\ O_2 \longrightarrow H_2O + 2CO_2$$

dar în toate cazurile:

$$H:O = 2:16 = 1:8$$

De asemenea, în reacția:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

raportul de masă al reactanților, este:

$$H_2SO_4 : NaOH = 98 : 2 \times 40 = 49 : 40$$

Conform legii, schimbarea compoziției substanțelor, prin transformări chimice, are loc prin salturi și nu în mod continuu.

NOTA

Abateri de la legea proporțiilor constante.

S-au descoperit unele substanțe naturale a căror compoziție nu corespunde legii. De exemplu, FeS naturală, conține ceva mai mult sulf decît arată formula.

De asemenea, s-au obținut numeroși compuși intermetalici (Cu_3Zn_2, Cu_3Al, Al_3Mg_4, Na_4Pb, $NiAl_3$, ș.m.a) care au formule ce nu se supun legii.

Aceste substanțe se numesc *nestoechiometrice* (berthollide).

Exemplele ce urmează, cu privire la rezolvarea problemelor de verificare a legii proporțiilor constante, se referă la reacțiile chimice în care unul din reactanți este în exces. (vezi cap. 2.2.2.3.).

Un exemplu general.

Reacționează a g substanță A cu b substanță B. Să se arate dacă reacția este totală-discuție.

Rezolvare.

Reacțiile chimice se desfășoară în strictă conformitate cu legea proporțiilor constante, precum și cu legea proporțiilor echivalente, potrivit căreia:

$$\text{echiv-g } A/\text{echiv-g } B = a/b \tag{2.1}$$

Tipul de probleme la care ne referim cuprinde la cazurile:

$$\text{echiv-g } A/\text{echiv-g } B > a/b \tag{2.2}$$

și

$$\text{echiv-g } A/\text{echiv-g } B < a/b \tag{2.3}$$

în care reacția nu este totală.

Dacă: echiv-g A/echiv-g $B > a/b$, atunci B este în exces și excesul se calculează după formula:

$$\text{exces} = b - \frac{\text{echiv-g } B}{\text{echiv-g } A/a} \tag{2.4}$$

Dacă: echiv-g A/echiv-g $B < a/b$, atunci A este în exces și excesul se calculează după formula:

$$\text{exces} = a - \frac{\text{echiv-g } A}{\text{echiv-g } B/b} \tag{2.5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 1.

Reacționează 49 g H_2SO_4 cu 60 g NaOH. Să se arate dacă reacția este totală-discuție.

a. *Rezolvarea clasică*:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

49 g H_2SO_4 consumă:

$$49 \times 2 \times 40/98 = 40 \text{ g NaOH}$$

deci, reacția nu este totală, se consumă tot H_2SO_4, rămîn în exces $60-40 = 20$ g NaOH.

b. *Rezolvarea cu formulele* (2.2) și (2.4): deoarece:

$$\text{echiv-g } H_2SO_4/\text{echiv -g NaOH} = 49/40 > 49/60$$

reacția nu este totală, se consumă tot H_2SO_4, în exces este NaOH:

$$\text{exces} = 60 - \frac{40}{49/49} = 20 \text{ g NaOH}$$

Exemplul 2.

Reacționează 5,4 g Al cu 6,2 g S.
Să se arate dacă reacția este totală-discuție.

a. *Rezolvarea clasică*:

$$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3$$

6,2 g S consumă:

$$6{,}2 \times 2 \times 27/3 \times 32 = 3{,}48 \text{ g Al}$$

deci, reacția nu este totală, se consumă tot S, în exces

$$5{,}4 - 3{,}48 = 1{,}92 \text{ g Al}$$

b. *Rezolvarea cu formulele* (2.3) și (2.5)
deoarece:

$$\text{echiv-g Al/echiv-g S} = 27/3 : 32/2 = 9/16 < 5{,}4/6{,}2$$

reacția nu este totală, se consumă tot S, în exces este Al:

$$\text{exces} = 5{,}4 - \frac{9}{16/6{,}2} = 1{,}92 \text{ g Al}$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 3.

Reacționează cantități egale de Al și S. Să se arate dacă reacția este totală-discuție.

a. *Rezolvarea clasică*:

Din mulțimea de ipoteze posibile, două sînt mai comode: fie considerăm 27 g Al și 27 g S, fie 32 g S și 32 g Al (o alegem pe cea de a doua).

$$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3$$

32 g S consumă:

$$32 \text{ g S} \times 2 \times 27/3 \times 32 = 18 \text{ g Al}$$

deci, reacția nu este totală, se consumă tot S în exces

$$32 - 18 = 14 \text{ g Al}$$

b. *Rezolvarea cu formulele* (2.3) și (2.5): deoarece

$$\text{echiv-g Al/echiv-g S} = 27/3 : 32/2 = 9/16 < 32/32$$

reacția nu este totală, se consumă tot S, în exces este Al:

$$\text{exces} = 32 - \frac{9}{16/32} = 14 \text{ g Al}$$

Exemplul 4.

Reacționează a g H_2SO_4 cu b g KOH. Să se deducă condiția ca reacția să fie totală.

Rezolvare.

Din ecuația:

$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

rezultă că raportul de masă al reactanților este:

$$m\ H_2SO_4/m\ KOH = 98/2 \times 56 = 48/56$$

deci, condiția este:

$$49/56 = a/b \text{ sau } 49\ b = 56\ a$$

Exemplul 5.

Reacționează A g soluție H_2SO_4 $a\%$ cu B g soluție KOH $b\%$. Să se deducă condiția ca reacția să fie totală.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

Din reacția:

$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

rezultă că raportul de masă al reactanților este:

$$m\ H_2SO_4/m\ KOH = 98/2 \times 56 = 49/56$$

Pe de altă parte, interacționează:

$$A \times a/100\ g\ H_2SO_4 \quad cu \quad B \times b/100\ g\ KOH$$

Deci, condiția este:

$$49/56 = Aa/Bb \text{ sau } 49Bb = 56Aa$$

Exerciții propuse

1. Reacționează:

a) 5 g Ca cu 6 g S
b) 18 g Al cu 20 g O
c) 14 g Fe cu 6 g S
d) 12 g Mg cu 6 g O

Să se arate dacă reacția este totală (care se consumă, care este în exces, cît reprezintă excesul). Cîți moli sare respectiv oxid rezultă?

2. Reacționează cantități egale de:

a) Ca și S
b) Al și O
c) Fe și S
d) Mg și O

Idem exercițiul 1

3. Reacționează:

a) a g HCl cu b g NaOH
b) a g HNO_3 cu b g KOH
c. a g H_2SO_4 cu b g $Ca(OH)_2$
d. a g H_3PO_4 cu b g NH_3

Din reacții rezultă substanțe neutre. Să se deducă condiția ca reacția să fie totală.

4. Reacționează:

a) 400 g soluție HNO_3 20% cu 400 g soluție NaOH 25%
b) 200 cm^3 soluție HCl 1 m cu 400 cm^3 soluție KOH 0,5 m
c) 500 cm^3 soluție H_2SO_4 0,5 n cu 400 cm^3 soluție NH_3 0,8 n
d) 200 cm^3 soluție NaOH cu $T = 0,2$ cu 300 cm^3 soluție HNO_3 cu $T = 0,4$

Să se arate dacă reacția este totală (care se consumă, care este în exces, cît reprezintă excesul). Cîți moli de sare rezultă?

Scanned with OKEN Scanner

5. Reacționează:

a) A g soluție H_2SO_4 a % cu B g soluție KOH b%
b) A cm³ soluție H_2SO_4 a m B cm³ soluție KOH b m
c) A cm³ soluție H_2SO_4 a n B cm³ soluție KOH b n
d) A cm³ soluție H_2SO_4 cu $T = a$ B cm³ soluție KOH cu $T = b$

Să se determine condiția ca reacția să fie totală.

6. Reacționează la cald, cantități egale de Al și S, pînă la încetarea reacției (reacția A). Produsul reacției se dizolvă în 1/5 l soluție H_2SO_4 2,5 m (reacția B) și rezultă V l gaz C.

Se cere:

a) să se arate dacă reacția A este totală:
b) idem, pentru reacția B;
c) volumul V al gazului C.

R. a) nu, în exces 14g Al;
b) nu, în exces 1/6 mol Al_2S_3;
c) 11,2 l H_2S.

7. Se încălzesc împreună 3,5 g Fe și 1,5 g S, iar produsul rezultat se tratează cu HCl și rezultă un gaz A. Să se arate dacă prima reacție este totală. Ce volum ocupă gazul A?

R. nu, în exces 0,9 g Fe; ~ 1 l H_2S.

8. La 10 g calcar de x% puritate, se adaugă 25 cm³ soluție HCl 26,2% cu $\rho = 1{,}13$ g/cm³. Se obțin 1,792 l CO_2.

Se cere:

a) puritatea x a calcarului;
b) să se arate dacă reacția este totală.

R. a) 90%; b), nu, în exces 1,55 g HCl.

9. Reacționează 100 g fluorină cu 10% steril, cu 500 g soluție H_2SO_4 49%. Să se arate dacă reacția este totală. Cîți mol HF rezultă?

R. nu, în exces 132 g H_2SO_4; 2,3 mol HF.

10. Se pun în situația de a reacționa 2 mol P_2O_5 cu 8 mol CaO. Să se arate dacă reacția este totală. Cîți mol de sare rezultă?

R. nu, în exces 2 mol CaO; 2 mol $Ca_3(PO_4)_2$.

Scanned with OKEN Scanner

11. Într-o fabrică se consumă zilnic 0,5 t cărbune cu 1% N și 1% S.

Se cere:

a) numărul de kmol NH_3 și H_2SO_4 ce se obțin din N și S conținut în cărbune;

b) presupunînd că se pun în situația de a reacționa NH_3 și H_2SO_4 de la pct. a., să se arate dacă reacția este totală.

R. a) 10,7 kmol NH_3 și 4,7 kmol H_2SO_4;
b) nu, în exces 1,3 kmol NH_3.

12. La 80 g soluție $FeCl_3$ 15% se adaugă 10 cm^3 soluție $AgNO_3$ 1 *m*. Să se arate dacă reacția este totală. Cîți moli precipitat rezultă?

13. Reacționează cantități egale (în g) de NH_3 și HCl, iar produsul rezultat, reacționează complet cu $Ca(OH)_2$.

Se cere:

a) să se arate dacă reacția este completă;

b) consumul de calcar cu 40% steril pentru obținerea $Ca(OH)_2$ necesar?

14. La 25 cm^3 soluție HNO_3 25% cu $\rho = 1{,}09$ g/cm^3 se adaugă 18 cm^3 soluție NaOH 9% cu $\rho = 1{,}19$ g/cm^3. Să se arate dacă reacția este totală.

15. 500 g soluție H_2SO_4 9,8% se adaugă la 100 g acetat de calciu.

Se cere:

a) să se arate dacă reacția este totală;

b) ce volum de soluție 9% ($\rho = 1{,}01$ g/cm^3) se prepară cu acidul rezultat din reacție.

2.2.2.2. **Legea proporțiilor multiple.** Formulată în 1804 de către J. Dalton, legea stabilește:

Dacă două elemente se unesc, pentru a forma mai multe combinații, atunci diferitele cantități ale unuia din elemente, care se unesc cu aceeași cantitate din al doilea element, se găsesc între ele în raporturi simple de numere mici și întregi.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple. În cazul oxizilor azotului:

N_2O	28 : 16	sau	14 : 8	sau	1 : 1
NO	14 : 16		14 : 16		1 : 2
N_2O_3	28 : 48		14 : 24		1 : 3
NO_2	14 : 32		14 : 32		1 : 4
N_2O_5	28 : 80		14 : 40		1 : 5

În cazul sulfurilor ferului:

FeS	56 : 32	sau	56 : 32	sau:	2 : 2
Fe_2S_3	112 : 96		56 : 48		2 : 3
FeS_2	56 : 64		56 : 64		2 : 4

2.2.2.3. **Legea proporțiilor echivalente.** Descoperită în 1791 de J.B. Richter și K.F. Wenzel, legea stabilește:

Elementele și combinațiile chimice, interacționează și se înlocuiesc reciproc, în raporturi stricte de echivalenți -gram.

Echivalentul -gram (*echiv-g sau val*) este o mărime dimensională a teoriei atomo-moleculare ce reprezintă cantitatea în g dintr-o substanță (element sau combinație) care se poate uni sau poate înlocui 1 g H sau 8 g O.

În H_2O, raportul de masă al componentelor este:

$$H : O = 2 : 16 = 1 : 8$$

$$1 \text{ echiv-g } H = 1 \text{ g} \quad \text{și} \quad 1 \text{ echiv-g } O = 8 \text{ g}.$$

La interacțiunea a x g substanță A cu y g substanță B, legea stabilește:

$$x : y = \text{echiv-g } A : \text{echiv-g } B \qquad (2.6)$$

ceea ce înseamnă că:

raportul de masă în care interacționează două substanțe, este egal cu raportul echivalenților gram al celor două substanțe.

Milivalul (mval) este o mărime derivată:

$$1 \text{ val} = 10^3 \text{ mval}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1.

Calcularea echivalentului gram al unor substanțe.

Substanțele	Calculul echiv-g	Exemple
elemente	– se împarte masa a 1 atom-g la starea de oxidare a elementului – elementele polivalente prezintă atîți echiv-g, cîte stări de oxidare au.	– 1 echiv-g Na = 23:1 = 23 g Ca = 40:2 = 20 g Al = 27:3 = 9 g – 1 echiv-g Fe în FeO: 56 : 2 = 28 g 1 echiv-g Fe în Fe_2O_3: 56 : 3 = 18,3 g
acizi	– se împarte masa a 1 mol la numărul atomilor de hidrogen ionizabili	– 1 echiv-g HCl = 36,5:1 = 36,5 g H_2SO_4 = 98 : 2 = 49 g H_3PO_4 = 98 : 3 = 32,6 g
hidroxizi	– se împarte masa a 1 mol la numărul grupărilor OH (sau la starea de oxidare a metalului)	– 1 echiv-g NaOH = 40:1 = 40 g $Ca(OH)_2$ = 74:2 = 37 g $Al(OH)_3$ = 78 : 3 = 26 g
oxizi săruri	– se împarte masa a 1 mol la produsul dintre numărul atomilor de metal și starea de oxidare a metalului	– 1 echiv-g Al_2O_3 = 102:2 × 3 = 17 CaO = 56:1 × 2 = 28 g – 1 echiv-g $CuSO_4$ = 160:2 = 80 g $Al_2(SO_4)_3$ = 342:6 = 57 g

NOTA.

În reacțiile redox, echivalentul gram al oxidantului și reducătorului se calculează raportînd masa a 1 mol sau masa a 1 atom-gram la numărul de electroni acceptați sau cedați, în timpul reacției (vezi cap. 5).

Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Raportul gravimetric dintre oxidul unui metal pentavalent și metal este 23: 15.

Se cere echivalentul gram al metalului, masa atomică a metalului și formula oxidului.

Rezolvare.

oxidul conține 15 g metal și 8 g oxigen;
echiv-g O fiind egal cu 8 g, din relația:

$$m\ \text{Me}/m\ \text{O} = \text{echiv-g Me}/\text{echiv-g O},\ \text{rezultă}$$

echiv-g Me = 15 g; $A_{Me} = 15 \times 5 = 75$ (este As) formula oxidului: A_2O_5

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 2.

2 kg soluție Br_2 2% reacționează cu 4,5 g dintr-un metal. Cunoscînd: echiv-g Br = 80, valența Br = 1; M Me BrX = 267.

Să se determine echivalentul gram, masa atomică și g.d.o. al metalului.

Rezolvare.

m Br = 2000 × 2/100 = 40 g; din relația:

m Me/m Be = echiv-g Me/echiv-g Br, rezultă:

echiv-g Me = 9 g; din sistemul:

$$\begin{cases} A \text{ Me} = \text{echiv-g Me} \times \text{g.d.o. Me} \\ A \text{ Me} + 80 \times \text{g.d.o. Me} = 267 \text{ rezultă:} \end{cases}$$

g.d.o. Me = 3

și A Me = 27 (este Al).

Exemplul 3.

Pentru neutralizarea a:

a) 2,25 g acid se consumă 25 cm^3 soluție alcalină $2n$. Se cere echivalentul gram al acidului.

b) 20 cm^3 soluție alcalină ce conține 12 g substanță la litru, se consumă 24 cm^3 soluție acidă 0,25 n.

Se cere echivalentul gram al bazei.

Rezolvare.

a) 25 cm^3 bază $2n$ conține:

echiv-g bază × 2 × 25/1000 = echiv-g bază /20

m acid/m bază = echiv-g acid/echiv-g bază, de unde:

echiv-g acid = 45 g.

b) 24 cm^3 soluție acid conține:

echiv-g acid × 0,25 × 24/1000 = 0,006 echiv-g acid

1000 cm^3 soluție bază ... 12 g bază

20 cm^3 soluție bază ... x = 0,24 g bază

echiv-g bază/echiv-g acid = m bază/m acid,

de unde: echiv-g bază = 40 g.

Exerciții propuse

1. Să se determine echivalentul gram al combinațiilor:

a) Acizi: HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4;

b) Baze: KOH, $Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_3$;

c) Oxizi: MgO, Fe_2O_3, V_2O_5. TiO_2;

d) Săruri: NaCl, $CuSO_4$, Fe_2SO_4, Fe_2S_3, V_2S_5.

Scanned with OKEN Scanner

2. Cîți echivalenți-gram reprezintă:

A. a) 5,4 g Al
b) 4,9 g H_2SO_4
c) 2,5 g $CaCO_2$

B. a) 2,2 atom-g Ca
b) 0,5 atom-g Fe^{II}
c) 0,2 atom-g Ti^{IV}

C. a) 0,4 mol Fe_2O_3
b) 0,2 mol $TiCl_4$
c) 0,1 mol $SbCl_5$

D. a) 0,04 kmol NaCl
b) 0,03 kmol $CaSO_4$
c) 0,02 kmol $Fe_2(SO_4)_3$

3. Cîte g reprezintă:

A. a) 6 val H_2SO_4
b) 4 val $Ca(OH)_2$
c) 2 val Al_2O_3

B. a) 0,5 val H_3PO_4
b) 0,4 val $MgCO_3$
c) 0,2 val S^{IV}

4.

A. Cîte g reprezintă:
a) 5 atom-g O_2
b) 2,5 mol CO_2
c) 1,5 val H_2SO_4

B. Cîți atom-g reprezintă:
a) 0,71 g Cl_2
b) 10 mol F_2
c) 5 val Fe^{III}

C. Cîți mol reprezintă:
a) 8 g CaO
b) 20 atom-g N
c) 60 val Al_2O_3

D. Cîți val reprezintă:
a) 1 g Ca^{II}
b) 5 atom-g Cu^{II}
c) 4 mol H_3PO_4

5. Să se determine echivalentul gram al metalului, știind că:

a) în CaO . . . Ca : O = 5 : 2; R. 20 g
b) în MgO . . . Mg : O = 3 : 2; R. 12 g
c) 4 g MgO conțin 2,4 g metal; R. 12 g
d) 1,53 g oxid conțin 0,92 g metal; R. 12 g
e) 29,2 g oxid de wolfram conțin 18,4 g W; R. 30 g
f) la arderea a 5 g Al se obțin 9,44 g Al_2O_3; R. 9 g
g) un oxid al cuprului conține ~ 80% metal. R. 31,8 g

6. a) C formează 2 oxizi în care raportul de masă C : O este 3 : 8, respectiv 3 : 4. Se cere echivalentul gram al C în cei doi oxizi și raportul echivalenților gram.

R. 3 g; 6 g; 1 : 2.

b) As formează 2 oxizi, care conțin 65,2% respectiv 75,80% oxigen. Se cere raportul echivalenților gram.

R. 3 : 5.

Scanned with OKEN Scanner

c) Sn formează 2 oxizi, care conține 78,8% respectiv 88,2% metal. Se cere echivalentul gram al Sn în cei 2 oxizi și raportul echivalenților gram.

R. 30 g; 60 g; 1:2.

d) N formează 5 oxizi, care conțin:

63,5% 46,7% 36,8% 30,4% 25,9% azot

Se cere echivalentul gram al N în cei 5 oxizi și g.d.o. corespunzător ale N.

R. 14 g(I); 7 g (II); 4,6 (III); 3,5 g (IV); 2,8 g(V)

7. Să se determine echivalentul gram al:

a) $AgNO_3$, dacă 5,1 g $AgNO_3$ reacționează cu 1,66 g Cl (1 val Cl = = 35,5 g).

R. 170 g

b) H_2SO_4, dacă 7,35 g acid precipită 15,63 g $BaCl_2$.

R. 49 g

c) $FeCl_3$, dacă 1,355 g reacționează cu 1 g NaOH.

R. 54,2 g

b) H_2SO_4, dacă 7,35 g acid precipită 15,63 g $BaCl_2$.

R. 49 g

c) $FeCl_3$, dacă 1,355 g reacționează cu 1 g NaOH.

R. 54,2 g

d) H_3PO_4, dacă la înlocuirea H cu Ca, la 1 parte acid sînt necesare 0,612 părți Ca.

R. 32,7 g

8. Știind că:

a) 1 val Al = 9 g, să se determine cîte g O_2 se consumă la arderea a 54 g Al.

R. 48 g

b) $\rho O_2 = 1,4$ g/l și că 1 val Mg = 12 g, se cere volumul O_2 consumat la arderea a 21 g Mg.

R. 10 l.

9. O cantitate dintr-un metal (cu 1 val = 28 g) deplasează 700 cm^3 H_2 dintr-un acid. Știind că H_2 are $\rho = 0,09$ g/l, se cere masa metalului.

R. 1,76 g

Scanned with OKEN Scanner

10. Un oxid metalic conține 28,7% O_2 iar fluorura metalului conține 48,72% F_2. Din aceste date, să se determine echivalentul gram al F.

R. 19 g

11. 1,6 g Ca și 2,615 g Zn deplasează aceeași cantitate de H_2 dintr-un acid; să se calculeze echivalentul gram al Zn, știind că 1 val Ca = 20 g.

R. 32,69 g

12. a) aceeași cantitate de Ca se unește cu 1,77 g Cl_2 și cu 0,4 g O_2. Se cer echivalenții gram ai Ca și Cl.

R. 20 g și 35,5 g

b) 1 g metal se unește cu 1,78 g S respectiv cu 8,8 g Br_2. Știind că 1 val S = 16 g, să se calculeze echivalenții gram ai metalului și bromului.

R. 9 g și 79,2 g.

13. Echivalentul gram al unei baze este 37. Știind că 5 g bază neutralizează 6,63 g dintr-un acid bibazic se cere:

a) echivalentul gram al acidului;

b) masa de acid, necesară pentru obținerea a 13,6 g sare de calciu.

R. a. 49 g; b. 9,8 g.

14. Pentru dizolvarea a 16,86 g metal se consumă 14,7 g H_2SO_4 (cu 1 val = 49 g); se cere:

a) echivalentul gram al metalului;

b) volumul H_2 deplasat la dizolvarea metalului.

R. a. 56 g; b. 3,35 l.

15. La dizolvarea a 1,11 g metal într-un acid se degajă 402,2 cm^3 H_2 la 19°C și 770 mmHg. Se cere echivalentul gram și masa atomică a metalului (care este divalent).

R. 32,6 g și 65,2.

Scanned with OKEN Scanner

16. a) să se calculeze echivalenții gram ai $Ca(OH)_2$ și H_3PO_4. Cîte g $Ca(OH)_2$ se consumă pentru neutralizarea a 10 g H_3PO_4? Să se verifice calculul, pe ecuația reacției.

R. 37 g; 32,7 g; 11,3 g $Ca(OH)_2$.

b) să se calculeze echivalenții gram ai H_2SO_4 și $Al(OH)_3$. Cîte g H_2SO_4 sînt necesare pentru dizolvarea a 6 g $Al(OH)_3$? Să se verifice calculul pe ecuația reacției.

R. 49 g; 26 g; 11,3 g H_2SO_4

17. 8 g dintr-un metal divalent reacționează cu o soluție H_2SO_4 50% și rezultă 4,48 l gaz. Se cere:

a) echivalentul gram și masa atomică a metalului;

b) masa și densitatea soluției de acid, știind că ea conține 697 g acid la litru.

R. a. 20 g și 40; b. $\rho \simeq 1{,}4$ g/cm³.

18. a) raportul gravimetric dintre oxidul unui metal trivalent și metal este 51 : 27.

Se cere echivalentul gram și masa atomică a metalului, precum și formula oxidului.

R. 9 g și 27; Me_2O_3.

b) raportul gravimetric dintre oxidul unui metal hexavalent și metal este 25 : 13.

Se cere echivalentul gram și masa atomică a metalului și formula oxidului.

R. 8,66 g și 52; MeO_3.

19. Știind că 1 val $H_2SO_4 = 49$ g și că pentru dizolvarea a 4,8 g dintr-un metal se consumă 19,6 g H_2SO_4, să se determine echivalentul gram al metalului și volumul H_2 degajat.

R. 12 g și 4,48 l H_2.

20. Prin dizolvarea a 0,4 g Ca în apă, se degajă 0,224 l H_2.

Se cere:

a) echivalentul gram al Ca;
b) masa soluției $Ca(OH)_2$ 2% formată;
c) volumul CO_2 necesar pentru carbonatarea $Ca(OH)_2$.

R. a) 20 g; b) 37 g; c) 0,224 l CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.3. *Legea combinării în volume a gazelor*

Descoperită în 1808 de J.L. Gay Lussac, legea se referă la gaze care reacționează între ele și se enunță:

Există un raport simplu între volumele intrate și cele ieșite din reacție.

În general, dacă produseler rezultate din reacție sînt tot gazoase, reacția are loc cu contracție de volum. (volumele de gaze sînt măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune).

Din studiul reacțiilor în stare gazoasă s-a stabilit că:

Tabelul 2.2.

Dacă gazele reactante participă în număr de volume:	Raportul volumelor gazelor reactante este:	Exemple de reacții	Atunci	
			Raportul volumelor intrate și al volumelor ieșite este:	iar contracția de volum este:
egal	1 : 1	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	1 : 1	0
neegal	2 : 1	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	3 : 2	1/3
	3 : 1	$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$	2 : 1	1/2

Această lege a stat la baza descoperirii și formulării legii lui Avogadro.

Aplicații rezolvate.

Exemplul 1.

Prin explozia a 1 volum gaz *A*, cu 2 volume O_2, se formează 2 volume CO_2 și 1 volum azot (N_2). Se cere formula gazului A.

Rezolvare.

Gazul A este alcătuit din carbon și azot și conține 2 atomi de carbon și 2 atomi de azot. Deci, C_2N_2 sau $(CN)_2$, dicianul.

Exemplul 2.

Într-o butelie de oțel se găsesc 50 l amestec de H_2 și O_2. După explozie, rămîn 11,2 l O_2.

Se cere compoziția amestecului înainte de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

— dacă 11,2 l O_2 reprezintă excesul, atunci amestecul care reacţionează conform ecuaţiei:

$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O \ (H:O = 2:1)$$

este 50 — 11,2 = 38,8 l ($H_2 + O_2$)

— deci, din 38,8 l, 2/3 revine H_2... 25,9 l, iar O_2 reprezintă 50—25,9 = = 24,1 l.

Exerciţii propuse.

1. Să se stabilească formula hidrocarburii, ştiind că la arderea a 1 vol. hidrocarbură gazoasă rezultă:
   a. 1 vol. CO_2 şi 2 vol. H_2O *vap.*
   b. 2 vol. CO_2 şi 1 vol. H_2O *vap.*
   c. 2 vol. CO_2 şi 2 vol. H_2O *vap.*
   d. 2 vol. CO_2 şi 3 vol. H_2O *vap.*
   e. 3 vol. CO_2 şi 3 vol. H_2O *vap.*.

2. În ce raporturi volumetrice se găsesc produsele care intră în reacţie, la arderea:
   a) CO b) CH_4 c) C_2H_2
   d) C_3H_6 e) C_3H_8

3. În ce raporturi volumetrice se găsesc produsele de ardere ale gazelor de la ex. 2.?

4. Ce volume de CO_2 şi de H_2O *vap.* se obţin la arderea a 22,4 l:
   a) CH_4 b) C_2H_6 c) C_3H_8?

5. Care sînt raporturile volumetrice dintre substanţele care intră în reacţie şi dintre gazele rezultate, dacă:

reacţionează:			şi rezultă:		
a) NH_3	şi	Cl_2	HCl	şi	N_2
b) NH_3	şi	O_2	H_2O	şi	NO
c) H_2S	şi	O_2	SO_2	şi	H_2O vap.
d) C_2H_2	şi	O_2	CO_2	şi	H_2O vap.
e) C_2H_4	şi	O_2	CO_2	şi	H_2O vap.

6. Prin arderea NH_3 în O_2, se poate forma N_2 şi H_2O. În ce raporturi volumetrice se găsesc reactanţii şi produsele de ardere? Cîţi litri de azot se formează pornind de la 3,4 l NH_3?

R. 4/3; 2/6; 1,7 l

Scanned with OKEN Scanner

7. Prin oxidarea catalitică a SO_2 se obține SO_3. În ce raporturi volumetrice se găsesc reactanții și produsul de reacție? Cîți litri SO_2 oxidează 56 l O_2?

R. 112 l SO_2.

8. Un amestec de H_2 și Cl_2, în raportul volumetric 1 : 4, este lăsat la lumină și la temperatură constantă un anumit timp, după care, cantitatea de clor scade cu 15%. Cum variază presiunea amestecului gazos? Care este compoziția (% vol) amestecului final?

R. volum inițial = volum final, deci presiunea nu variază.
8% H_2; 68% Cl_2; 24% HCl.

9. Se dă un amestec de hidrogen și azot, în raportul molar $H_2:N_2 = 5:2$. Cele două gaze se pun în situația de a reacționa și după un anumit timp, cantitatea de hidrogen scade cu 40%. Cum variază presiunea amestecului gazos? Care este compoziția amestecului final?

R. presiunea scade, ca urmare a micșorării volumului (de la 7 vol, la 5,67 vol).
53% H_2; 23,5% N_2; 23,5% NH_3.

10. Se dă un amestec de amoniac și clor în raportul molar 4 : 8. Cele două gaze se pun în situația de a reacționa conform ecuației:

$$2NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6HCl$$

și după un timp, proporția de amoniac scade cu 50%. Se cere variația presiunii amestecului de gaze și compoziția (% vol) a amestecului final de gaze.

R. presiunea crește, ca urmare a creșterii volumului dela 12 mol, la 13 mol.
14,3% NH_3; 35,6% Cl_2; 7,1% N_2; 43% HCl.

2.2.4. *Legea lui Avogadro-Ampère*

Legea a fost descoperită în *1814* de *Amedeo Avogadro*.

Unele aspecte ale legii au fost descoperite în *1811* de *André Marie Ampère*.

Această lege, una din cele mai importante legi ale fizicii și chimiei, stă la baza teoriei atomo-moleculare moderne și — între altele — explică legea volumelor constante. Una din formulările legii este:

Două volume egale de gaze, identice sau diferite, în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule (sau moli).

Scanned with OKEN Scanner

Legea Avogadro-Ampère are numeroase consecințe și aplicații. Din acestea, o parte, se prezintă în continuare.

Cu ajutorul legii Avogadro-Ampère s-a dovedit:

— *biatomicitatea* moleculelor unor gaze:

$$H_2,\ N_2,\ O_2,\ F_2 \text{ și } Cl_2$$

— *monoatomicitatea* moleculelor gazelor rare:

He, Ne, Ar, Kr, Xe și Rn.

— *monoatomicitatea* moleculelor metalelor în stare de vapori (ulterior s-a dovedit că și în stare solidă, moleculele metalelor sînt monoatomice).

Legea Avogadro-Ampère *se aplică deopotrivă și gazelor și vaporilor.*

Volumul molar (V_m) este una din mărimile dimensionale ale teoriei atomo-moleculare, introduse de legea Aovgadro-Ampère.

V_m — *reprezintă volumul ocupat, în condiții normale, de către un mol din orice gaz* și are valoarea medie:

$$V_m \approx 22{,}41 \text{ l.}$$

NOTĂ. În sens mai larg, volumul molar reprezintă volumul ocupant de un mol de gaz, în orice condiții (în aceste cazuri, evident, valorile V_m sînt altele decît cea arătată).

Tabelul 2.3

Volumul molar al unor gaze, în c.n.	
H_2	22,428
O_2	22,394
N_2	22,404
CO	22,405
CH_4	22,360
NH_3	22,077

Tabelul 2.4

Multipli ai V_m în l				Submultipli ai V_m în l	
1	22,4	6	134,4	1/2	11,2
2	44,8	8	179,2	1/4	5,6
3	67,2	10	224	1/5	4,48
4	89,6	20	448	1/10	2,24
5	112	40	896	1/20	1,12

Un kilomol din orice gaz, în condiții normale, ocupă un volum de (valoare medie):

$$1\ kV_m \approx 22{,}41\ m^3$$

după cum, un milimol din oricē gaz, în condiții normale, ocupă un volum de:

$$1\ mV_m \approx 22{,}41\ cm^3$$

Scanned with OKEN Scanner

Volumul molar al gazelor (sau al amestecurilor de gaze), se calculează împărțind masa unui mol la densitate:

$$V_m\ H_2 = 2g : 0{,}09\ g/l \approx 22{,}41\ l;$$

$$V_m\ aer = 29\ g : 1{,}293\ g/l \approx 22{,}41\ l.$$

2.2.4.1. **Numărul lui Avogadro,** N. Este o altă mărime dimensională a teoriei atomo-moleculare, introdusă de legea Avogadro-Ampère. N are mai multe semnificații și reprezintă:

— numărul de molecule cuprins într-un volum molar de gaz, în c.n. (condiții normale);

— numărul de molecule cuprins într-un mol de substanță, independent de temperatură și de starea de agregare;

— numărul de atomi cuprins într-un atom-g din orice element, independent de temperatură, și de starea de agregare.

Valoarea medie este:

$$N \approx 6{,}02 \times 10^{23} \begin{cases} \text{molecule}/V_m \\ \text{molecule/mol} \\ \text{atomi} \quad /\text{atom-g} \end{cases}$$

Numărul lui Avogadro, N, a fost determinat de Joseph Loschmidt și *nu* trebuie confundat cu *numărul lui Loschmidt, n*:

$$n_0 \simeq 2{,}69 \times 10^{19}\ \text{molecule/cm}^3$$

care reprezintă *numărul de molecule cuprins în 1 cm³ gaz ideal, în c.n.* Între altele, N folosește:

la determinarea — prin calcul — a maselor atomilor și moleculelor; de ex. un atom de hidrogen cîntărește:

$$1/N \times 1{,}00797 = 1{,}66 \times 10^{-24} \times 1{,}00797 \simeq 1{,}67 \times 10^{-24}\ g$$

la determinarea — prin calcul — a diamensiunilor atomilor și moleculelor; astfel, s-a determinat că atomii și moleculele au dimensiuni de ordinul 10^{-8} cm (1 Å).

2.2.4.2. **Legea lui Avogadro-Ampère și densitatea gazelor.** Una din expresiile legii, poate fi pusă sub formele:

$$\text{a. } M \approx 29 + d \quad \text{b. } M/d \approx 29 \quad \text{c. } M/29 \approx d$$

Relația (*a*) stabilește că masa moleculară (M) a unui gaz reprezintă produsul dintre masa moleculară medie a aerului (29) și densitate față de aer (d) a gazului. Folosește la determinarea — prin calcul — a masei moleculare a unui gaz, cînd se cunoaște densitatea gazului față de aer.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu.

Se dă 0,069 și 2,2 — densitatea față de aer a două gaze. Care sînt cele două gaze?

Rezolvare.

$$M = 29 \times d = 29 \times 0{,}069 \approx 2 \text{ (este } H_2\text{)}$$

$$M = 29 \times d = 29 \times 2{,}2 \approx 64 \text{ (este } SO_2\text{)}$$

Relația (*b*) stabilește că raportul dintre masa moleculară (M) a unui gaz și densitatea față de aer (d) a gazului, este aproximativ constant și independent de natura gazului.

Relația (*c*) stabilește că raportul dintre masa moleculară (M) a unui gaz și masa moleculară medie a aerului (~ 29) reprezintă densitatea față de aer (d) a gazului. Folosește la determinarea densității față de aer a unui gaz; ne mai arată dacă un gaz este mai greu ($d > 1$) sau mai ușor ($d < 1$) decît aerul.

Cîteva demonstrații:

Exemplul 1. Se dau două gaze, cu M_1 și ρ_1 respectiv M_2 și ρ_2, în condițiile legii lui Avogadro-Ampère:

$$t_1 = t_2 \quad V_1 = V_2 \quad p_1 = p_2 \quad n_1 = n_2$$

Să se demonstreze relația:

$$m_1/m_2 = \rho_1/\rho_2 = M_1/M_2$$

Rezolvare.

$m_1 = n_1 \cdot M_1$ și $m_2 = n_2 \cdot M_2$

de unde: $$m_1/m_2 = M_1/M_2 \qquad (2.7)$$

adică, în cazul a două gaze, aflate în condițiile legii lui Avogadro, raportul maselor celor două gaze, este egal cu raportul maselor lor moleculare.

$m_1 = \rho_1 \cdot V_1$ și $m_2 = \rho_2 \cdot V_2$

de unde: $$m_1/m_2 = \rho_1/\rho_2 \qquad (2.8)$$

adică, în cazul a două gaze, aflate în condițiile legii lui Avogadro, raportul maselor celor două gaze este egal cu raportul densității lor.

— din (2.7) și (2.8) :

$$m_1/m_2 = \rho_1/\rho_2 = M_1/M_2 \qquad (2.9)$$

relație din care rezultă că în cazul a două gaze, aflate în condițiile legii lui Avogadro, raportul maselor moleculare ale celor două gaze este egal cu raportul densităților lor.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 2.

Să se demonstreze relaţia:

$$M \approx 29\, d$$

cu ajutorul legii Avogadro-Ampère şi cu ajutorul ecuaţiei Mendeleev-Clapeyron.

Indicaţie. Gazele se găsesc în condiţiile legii Avogadro-Ampère.

Rezolvare.

Cu ajutorul legii Avogadro-Ampère.

Se porneşte de la relaţia:

$$M_1/M_2 = \rho_1/\rho_2$$

în care: $\rho_1/\rho_2 = d$
şi deci: $M_1 = M_2 \cdot d$
în care, dacă $M_2 \approx 29$ (aer)
atunci: $M \approx 29 \cdot d$.

Cu ajutorul ecuaţiei Mendeleev-Clapeyron.

Se porneşte de la relaţia:

$$PV = \frac{m}{M} RT \text{ sau } M = \rho \cdot \frac{RT}{P}$$

şi aplicînd la cele două gaze:

$$M_1 = \rho_1 \cdot RT_1/P_1 \text{ şi } M_2 = \rho_2 \cdot RT_2/P_2$$

de unde: $M_1/M_2 = \rho_1/\rho_2$
în care: $\rho_1/\rho_2 = d$
şi deci: $M_1 = M_2 \cdot d$
în care, dacă $M_2 \approx 29$ (aer)
atunci: $M \approx 29 \cdot d$

Exemplul 3.

Se dă un amestec de n gaze, cu datele:

$M_1, M_2, \ldots, M_n$ — mase moleculare,
$\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ = densităţi,
$x_1, x_2, \ldots, x_n$ — % volum,

şi aflat în condiţiile legii Avogadro-Ampère. Să se scrie relaţiile care exprimă M_{medie}, ρ_{medie} şi d_{aer} a amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

$$M_{medie} = \frac{M_1x_1 + M_2x_2 + \ldots + M_nx_n}{x_1 + x_2 + \ldots + x_n}$$

unde: $x_1 + x_2 + \ldots + x_n = 100$

$$\rho_{medie} = \frac{\rho_1x_1 + \rho_2x_2 + \ldots + \rho_nx_n}{x_1 + x_2 + \ldots + x_n}$$

sau, mai simplu:

$$\rho_{medie} = \frac{M_{medie}\ (\text{în g})}{V_m\ \ (\text{în l})}\ ;\quad d_{aer} = \frac{M_{medie}}{M_{aer}}$$

Aplicații rezolvate.

Exemplul 1.

a) cunoscînd compoziția volumetrică a aerului: ~ 21% O_2 și 79% N_2, să se determine compoziția gravimetrică a aerului.

b) cunoscînd compoziția gravimetrică a aerului: ~ 23,2% O_2 și 76,8% N_2, să se determine compoziția volumetrică a aerului.

Rezolvare.

a) considerăm ca bază de calcul, 100 mol aer

$m\ O_2 = 21 \times 32 =$ 672 g	total
$m\ N_2 = 79 \times 28 =$ 2272 g	2944 g
(O_2) $672 \times 100/2944 \approx$	23,2% greut.
(N_2) $2272 \times 100/2944 \approx$	76,8% greut.

b) considerăm ca bază de calcul, 100 g aer

volum $O_2 = 23{,}2 \times 22{,}4/32 \simeq 16{,}2$ l

volum $N_2 = 76{,}8 \times 22{,}4/28 \simeq 61{,}5$ l

total 77,7 l

(O_2) $16{,}2 \times 100/77{,}7 \approx 21\%$ vol

(N_2) $61{,}5 \times 100/77{,}7 \approx 79\%$ vol

Exemplul 2.

Se dă 1 mol apă lichidă care se supune evaporării. Să se arate de cîte ori crește volumul apei la evaporare (în c.n.).

Rezolvare.

$$\frac{\text{vol. 1 mol } H_2O \textit{ vap.}}{\text{vol. 1 mol } H_2O \textit{ lichid}} = \frac{22{,}4\ \text{l}}{0{,}018\ \text{l}} = 1245 \text{ ori}$$

Exemplul 3.

Se dă 1 mol apă lichidă, care se electrolizează total. Să se determine volumul gazelor separate la electrozi.

Rezolvare.

1 mol apă cîntărește 18 g și este alcătuit din:

2 g H_2 ... 1 mol ... 22,4 l
16 g O_2 ... 1/2 mol ... 11,2 l

NOTĂ. cu observarea rapoartelor:

H : O = 1 : 8 în greutate
H : O = 2 : 1 în volume

Exemplul 4.

Un gaz are densitatea $\rho = 0{,}7$ g/l. În aceleași condiții de temperatură și presiune,

$$\rho_{CO_2} = 1{,}95 \text{ g/l și } \rho_{aer} = 1{,}29 \text{ g/l.}$$

Să se determine M_{gaz}, pe trei căi, știind că $M_{CO_2} = 44$ și $M_{aer} \approx 29$.

Rezolvare.

— o cale:

$$M_{gaz}/M_{CO_2} = \rho_{gaz}/\rho_{CO_2}$$

sau $M_{gaz}/44 = 0{,}7/1{,}95$, de unde: $M = 16$

— altă cale:

$$M_{gaz}/M_{aer} = \rho_{gaz}/\rho_{aer}$$

sau $M_{gaz}/29 = 0{,}7/1{,}29$, de unde: $M \approx 16$

— a treia cale:

1 mol (22,4 l) gaz cîntărește:

$$22{,}4 \times 0{,}7/1 \approx 16 \text{ g}$$

deci: $M \approx 16$

Exemplul 5.

Se dă 6 kg cărbune cu 40% steril. O treime din carbonul conținut arde la CO, iar restul, arde la CO_2. Se cere M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului de gaze rezultat.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

se lucrează cu: $6 \times 60/100 = 3{,}6$ kg C

$$C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO;$$

volum CO; $\frac{3{,}6}{3} \times 11{,}2/12 = 1{,}12\ m^3$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2;$$

volum CO_2: $\frac{2 \times 3{,}6}{3} \times 22{,}4/12 = 4{,}48\ m^3$

compoziția (% vol) a amestecului de gaze:

CO $\quad 1{,}12 \times 100/5{,}6 = 20\%$

CO_2 $\quad 4{,}48 \times 100/5{,}6 = 80\%$

$$M_{mediu} = \frac{28 \times 20 + 44 \times 80}{100} = 40{,}8$$

$\rho_{mediu} = 40{,}8/22{,}4 \approx 1{,}84$ g/l

$d_{aer} = 40{,}8/29 \approx 1{,}4$

Exemplul 6.

Un amestec de CH_4 și SO_2 are $d\,O_2 = 0{,}875$. Se cere compoziția (în % vol) a amestecului.

Rezolvare.

$$M_{mediu} = M_{O_2} \times d_{O_2} = 32 \times 0{,}875 = 28$$

$$\text{și } M_{mediu} = \frac{16x + 64y}{100} = 28$$

unde: x — % vol. CH_4 și y — % vol. SO_2

din sistemul: $\begin{cases} x + y = 100 \\ 0{,}16x + 0{,}64y = 28 \end{cases}$

rezultă: $x = 75\%$ CH_4; $y = 25\%$ SO_2.

Scanned with OKEN Scanner

Exerciții propuse.

1. Se dă un amestec de n gaze (care nu reacționează între ele), în condițiile legii lui Avogadro-Ampére.

Să se demonstreze relația:

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_n = M_1 : M_2 \ldots : M_n = \rho_1 : \rho_2 : \ldots : \rho_n$$

2—3. Ce volum ocupă (în l și în c.n.):

A. a) 2 g H_2
b) 6 g O_2
c) 7 g N_2

B. a) 6 g C_2H_6
b) 1,7 g NH_3
c) 1,3 g C_2H_2

C. a) 32 g O_2
b) 4 g H_2
c) 51 g NH_3

D. a) 104 g C_2H_2
b) 80 g CH_4
c) 280 g C_2H_4

A. a) 7 g N_2
b) 8 g O_2
c) 13 g C_2H_2

B. a) 2 atom-g He
b) 0,5 atom-g O
c) 0,1 atom-g F

C. a) 1/4 mol CH_4
b) 1/5 mol C_2H_6
c) 1/20 mol C_2H_4

D. a) 1/10 kmol Cl_2
b) 1/20 kmol NH_3
c) 1/50 kmol CO_2

4—5. Cît cîntăresc (în g și în c.n.):

A. a) 22,4 l CO_2
b) 11,2 l CO
c) 5,6 l SO_2

B. a) 4,48 l C_2H_6
b) 2,24 l CH_4
c) 1,12 l NH_3

C. a) 2,24 l HCl
b) 44,8 l C_2H_2
c) 67,2 l O_2

D. a) 89,6 l C_3H_8
b) 112 l H_2O vap.
c) 224 l C_6H_6 vap.

A. a) 5,6 l N_2
b) 1,12 l H_2S
c) 2,24 l O_2

B. a) 8,96 cm^3 CO
b) 4,48 cm^3 SO_2
c) 6,72 cm^3 F_2

C. a) 1/4 mol CH_4
b) 1/5 mol C_2H_6
c) 1/20 mol C_2H_4

D. a) 1/5 kmol C_2H_2
b) 1/50 kmol H_2O vap.
c) 1/500 kmol C_6H_6 vap.

Scanned with OKEN Scanner

6. Să se determine numărul de molecule (în c.n.) cuprins în:

A. a) 3,2 g O_2
b) 2,8 g N_2
c) 6,4 g SO_2

B. a) 0,56 l H_2
b) 5,6 l F_2
c) 56 l Cl_2

C. a) 1/10 mol HCl
b) 1/100 mol NH_3
c) 1/1000 mol CO_2

7. Să se determine numărul de molecule gram (în c.n.) cuprins în:

A. a) 1 m^3 H_2
b) 0,15 m^3 O_2
c) 0,04 m^3 N_2

B. a) 10 l Cl_2
b) 20 l F_2
c) 50 l CO

C. a) 100 cm^3 CO_2
b) 200 cm^3 SO_2
c) 500 cm^3 HCl

8. Să se determine numărul de atomi (în c.n.) cuprins în:

A. a) 0,01 g H_2
b) 0,16 g O_2
c) 0,14 g N_2

B. a) 0,5 atom-g
b) 0,05 atom-g
c) 0,005 atom-g

C. a) 0,1 mol F_2
b) 0,2 mol Cl_2
c) 0,5 mol H_2

D. a) 1/20 kmol N_2
b) 1/40 kmol O_2
c) 1/60 kmol H_2

E. a) 1/5 echiv-g Na
b) 1/25 echiv-g Ca
c) 1/50 echiv-g Al

9. Ce volum total de gaze (în l și în c.n.) rezultă la descompunerea termică a:

A. a) 0,1 mol clorură de amoniu
b) 0,2 mol carbonat de calciu
c) 0,5 mol metan.

B. a) 1/50 kmol carbonat de amoniu
b) 1/200 kmol carbonat de magneziu
c) 1/400 kmol dicarbonat de calciu

Scanned with OKEN Scanner

C. a) 20 kg ţipirig de 80% puritate
b) 50 kg calcar cu 20% steril
c) 80 kg dolomit cu 40% $MgCO_3$ şi 20% steril
d) 20 kg amestec de calcar cu 20% impurităţi şi piatră de var de 60% puritate (componenţii reprezintă cîte 50% greutate).

10. A. Se dă d_{aer} a unor gaze:

a) 0,069 c) 1,1 e) 2,2
b) 0,59 d) 1,52 f) 2,45

Se cere masa moleculară a acestor gaze.

B. Să se determine:

a) d_{aer} a CH_4, a C_2H_4 şi a C_2H_2
b) d_{H_2} a CO_2, a SO_2 şi a Cl_2

C. Vrem să colectăm într-un vas, o probă de:
a) metan şi
a) dioxid de carbon.
Cum ţinem vasul de colectare: cu gura în sus sau cu gura în jos?

D. Pornind de la $M_{aer} = 29$, să se determine ρ_{aer}.

E. Densitatea clorului lichid este $\rho = 1{,}59$ g/cm³.
Cîţi litri clor se obţin din 80 cm³ clor lichid?

11. Se dă amestecul gazos care conţine:

A. 7 g CO
5,6 l N_2
1/4 mol C_2H_4

B. 3 mol CH_4
6 atom-g O
6,72 l SO_2

C. 3 atom-g H
1,5 mol CO
33,6 l CH_4

D. 11,2 l CO_2
0,5 mol C_2H_2
2 atom-g H

E. 1/5 mol C_2H_4
0,4 atom-g N
4,48 l C_2H_6

Se cere: a) compoziţia amestecului, în % mol, în % vol, şi % masă (la pct. 1. — discuţie);

b) M_{medie}, ρ_{medie} şi d_{aer} a amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

12. Se cere M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecurilor gazoase:

A. aerul ($\sim$ 20% vol. O_2 și $\sim$ 80% vol O_2);
gazul de apă ($\sim$ 50% CO și $\sim$ 50% H_2);

B. 40% CH_4 și 60% O_2;
60% C_2H_4 și 40% CO;

C. 60% C_2H_2 și 50% CO_2;
40% N_2 și 60% C_2H_2;

D. 40% H_2 și 60% CH_4;
60% CO și 40% CO_2.

13. a) d_{aer} a gazului de iluminat este 0,4. Se cere masa a 0,5 mol gaz.

b) d_{aer} a gazului de apă este 0,5. Se cere masa a 1 m^3 gaz.

14. a) Un amestec gazos conține 50% N_2 și 50% CO. Se cere d_{aer} a amestecului și masa a 6,72 l amestec.

b) Un amestec gazos conține 50% CH_4 și 50% C_2H_4. Se cere d_{aer} a amestecului și masa a 4,48 l amestec.

15. La trecerea unui curent de aer peste:

a) cupru incandescent, se obțin:

16 g CuO și 8,96 l N_2;

b) magneziu incandescent, se obține:

16 g MgO și 17,92 l N_2;

c) fer incandescent, se obțin:

8 g Fe_2O_3 și 6,72 l N_2.

Pe baza acestor date, să se determine compoziția aerului, în % vol. și în % masă.

16. Cunoscînd că:

a) $A_N = 14$ și că 167 cm^3 gaz cîntăresc 0,21 g;
b) $A_O = 16$ și că 672 cm^3 gaz cîntăresc 0,96 g;
c) $A_O = 16$ și că 4,48 l ozon cîntăresc 9,6 g.

Să se determine atomicitatea moleculelor de azot, de oxigen și de ozon.

17. Două volume egale de CO_2 și de SO_2, cîntăresc 11 g respectiv 16 g.

Cunoscînd $M_{CO_2} = 44$, să se determine M_{SO_2} și raportul densităților celor două gaze.

Scanned with OKEN Scanner

18. Să se determine M, ρ și d_{aer} a CO_2, știind că 4,48 l gaz, cîntăresc 8,8 g.

19. a. Un amestec de O_2 și de SO_2 (care nu reacționează între ele), are $d_{H_2} = 24$. Se cere compoziția, în % vol, a amestecului.

b. Un amestec de CH_4, O_2 și SO_2 (în condiții în care nu reacționează între ele) are $d_{H_2} = 16$.

Componenții amestecului se găsesc în raportul molar (sau % mol:

$$CH_4 : O_2 : SO_2 = 2 : 2 : 1.$$

Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

c. Un amestec de CH_4, C_2H_6 și C_3H_8, are $d_{H_2} = 12{,}75$. Componenții amestecului se găsesc în raportul de masă:

$$CH_4 : C_2H_6 : C_3H_8 = 8 : 9 : 8{,}8.$$

Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

20. A. Un amestec gazos conține:

40% vol. CO și 60% vol. H_2

Se cere:

a) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar arderii 1 m^3 amestec;
b) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar arderii a 1 kg amestec;
c) compoziția, în % vol., a gazelor de ardere (CO_2 și H_2O *vap.*) rezultate la pct. a.

B. Un amestec gazos conține:

50% CH_4 și 50% C_2H_2

Se cere:

a) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar arderii 1 m^3 amestec;
b) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar arderii 1 kg amestec;
c) compoziția, în % vol, a gazelor de ardere (CO_2 și H_2O *vap.*) rezultate la pct. a.

2.2.5. *Legile gazului ideal*

2.2.5.1. **Legea compresibilității izoterme sau legea Boyle-Mariotte.** A fost formulată în 1662 de R. Boyle și în mod independent, în 1679 de E. Mariotte și se referă la modificarea stării gazelor la temperatură

Scanned with OKEN Scanner

constantă. Legea stabilește că *într-o transformare izotermă, volumul unui gaz este invers proporțional cu presiunea la care este supus*:

$$p = \frac{k}{v} \tag{2.10}$$

unde k depinde de masa gazului și de unitățile de măsură folosite, iar relația se referă la o singură stare a gazului.

Pentru mai multe stări ale gazului, legea stabilește că:

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 = \ldots = p_n v_n = k \tag{2.11}$$

Într-o transformare izotermă, produsul dintre presiunea și volumul unui gaz, este constant.

În fig. 2.1. *a*, relația este de forma $y = a/x$ și reprezintă o hiperbolă echilaterală ale cărei extremități tind asimptotic spre cele două axe de coordonate. În cazul fig. 2.1, *b*, cu cît temperatura este mai ridicată, cu atlt izoterma $p - v$ este mai depărtată de axele de coordonate.

O formă particulară a relației (2.11), se obține înlocuind volumele cu densitățile:

$$\frac{p_1}{\rho_1} = \frac{p_2}{\rho_2} = \ldots = \frac{p_n}{\rho_n} = k \tag{2.12}$$

Relația (2.11) stabilește că *la temperatură constantă, densitățile sînt proporționale cu presiunile.*

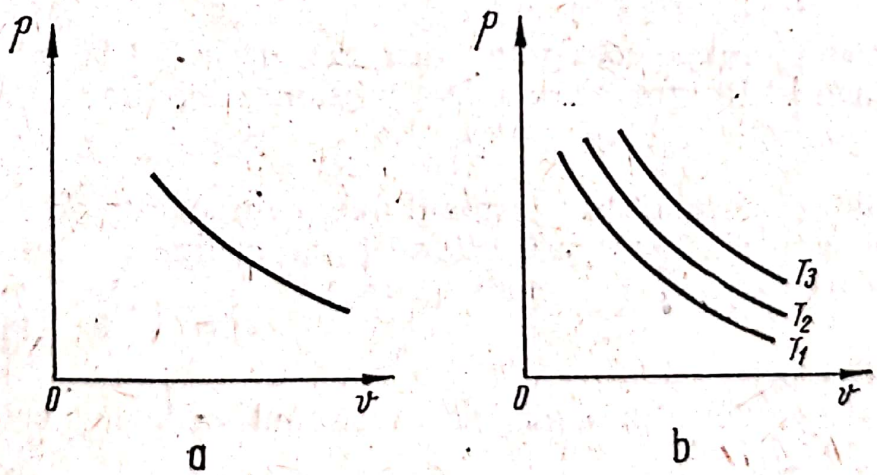


Fig. 2.1. Reprezentări grafice ale legii Boyle-Mariotte:
a—izoterma p—v a unui gaz ideal; *b*—izoterme p—v ale unui gaz ideal, la mai multe temperaturi ($T_3 > T_2 > T_1$).

Scanned with OKEN Scanner

Aplicații rezolvate

Într-o butelie de oțel de 40 l, se găsește O_2 la 120 atm. Pentru o lucrare, se consumă 2 800 l O_2 în c.n. Ce presiune va indica manometrul după lucrare?

Rezolvare.

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2$$

$$v_1 = \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1} = \frac{120 \times 40}{1} = 4\,800\,\text{l în c.n.}$$

$$4\,800 - 2\,800 = 2\,000 \text{ l în c.n.}$$

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2$$

$$p_2 = \frac{p_1 \cdot v_1}{v_2} = \frac{1 \times 2\,000}{40} = 50 \text{ atm}$$

Exerciții propuse

1. 3 l gaz se găsesc la o presiune de 0,5 atm. Care va fi presiunea gazului, dacă volumul scade la 0,5 l?

R. 3 atm

2. Presiunea unui gaz, care ocupă un volum de 2,6 l, este de 1,2 atm. Care va fi presiunea gazului, dacă este comprimat la 1 l?

R. 3,12 atm

3. Un gaz aflat la 2 atm, ocupă un volum de 30 l. La ce presiune trebuie supus gazul, pentru ca volumul să ajungă la 25 l?

R. 2,4 atm

4. Prin micșorarea volumului unui gaz, de la 5 l la 2 l, presiunea gazului ajunge la 10 atm. Care a fost presiunea inițială?

R. 4 atm

5. Presiunea aerului, sub pistonul unei pompe, este de 760 mm Hg, iar volumul aerului, 2000 cm^3. Cît de mare devine presiunea gazului, dacă volumul scade la 130 cm^3?

R. 1169 mm Hg

6. De cîte ori:

a) crește presiunea unui gaz, dacă volumul scade de 5 ori?

R. de 5 ori

b) scade presiunea unui gaz, dacă volumul crește de 2 ori?

R. de 2 ori

Scanned with OKEN Scanner

7. Dintr-un cilindru de oțel de 40 l, umplut cu un gaz la 0°C și 150 atm, se scot 1000 l gaz în c.n. Ce presiune va indica manometrul?

R. 125 atm

8. Dintr-un cilindru de oțel de 40 l, care conține 40 kg Cl_2 la 8 atm, se scot 10 kg Cl_2. Ce presiune are gazul rămas în cilindru?

R. 6 atm

9. Într-un tub de oțel se găsesc 12 kg Cl_2 la 120 atm. Folosind o parte din gaz, presiunea scade la 30 atm. Ce cantitate de Cl_2 a rămas în cilindru?

R. 3 kg

10. 4 l gaz se găsesc la o presiune de 2 atm. Care va fi noul volum, dacă presiunea crește cu 8 atm?

R. 0,8 l

11. 380 cm^3 gaz, aflat la 750 mm Hg, este adus la 940 mm Hg. Care va fi noul volum?

R. 306 cm^3

12. Prin creșterea presiunii unui gaz, de la 3 atm la 9 atm volumul s-a micșorat la 9 l. Care a fost volumul inițial?

R. 27 l

13. Un cilindru de oțel de 40 l, conține un gaz la 150 atm. Câți l gaz în c.n. trebuie să se scoată, pentru ca manometrul să indice 2 atm?

R. 5920 l

14. Ce volum ocupă 63 g aer la 0°C și 735 mm Hg. Se dă ρ_{aer} 1,293 g/l și indicația:

$$v = \frac{p_0 \cdot v_0}{p} = \frac{p_0 \cdot m/\rho}{p}$$

R. 52 l

15. Un balon de 8 l, umplut cu gaz la 6 atm este pus în legătură cu un alt vas, fără aer. Presiunea finală este de 2 atm. Care este capacitatea vasului gol? Indicație: volumul final este $(x + 8)$ l.

R. 16 l

Scanned with OKEN Scanner

16. O_2 aflat într-un tub de oțel de 20 l, la 120 atm, se consumă, pentru combustii în bomba calorimetrică. Se dă volumul bombei (350 cm^3) și presiunea de lucru (25 atm). Cîte combustii se pot efectua cu O_2 dat?

R. 217 combustii

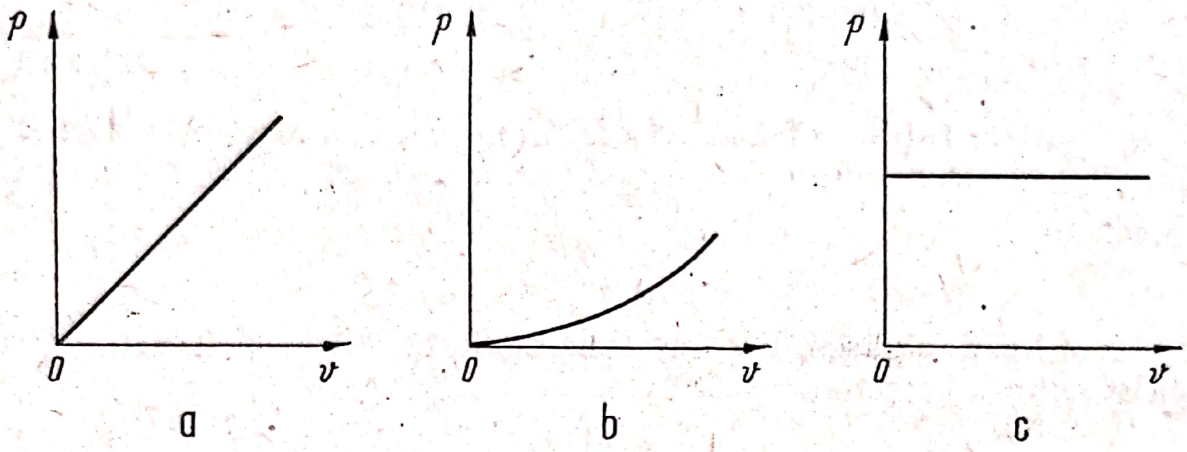


Fig. 2.2. Tipuri de diagrame $p - v$.

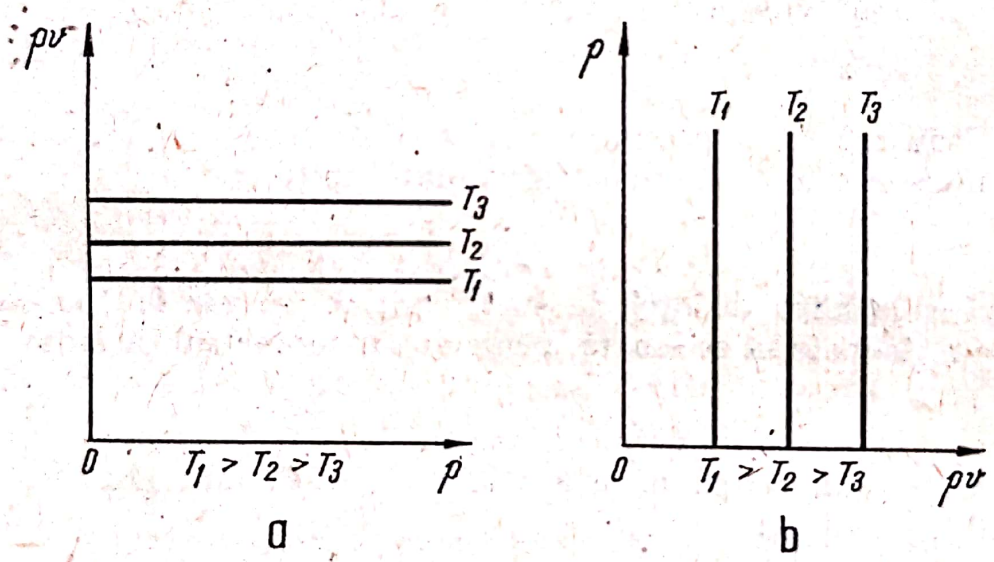


Fig. 2.3. Diagrame $pv - p$.

17. Să se arate dacă diagramele sînt corecte. Scurte explicații. Să se reprezinte corect.

2.2.5.2. **Legile dilatabilității izobare și izocore (legile Gay Lussac-Charles)**

Legile se referă la modificarea stării unui gaz la presiune constantă (J. L. Gay Lussac) sau la volum constant (J. A. Charles).

Scanned with OKEN Scanner

A. Legea dilatabilității izobare

Din studiul dilatării gazelor la presiune constantă, Gay Lussac (1802) a stabilit că:

— mărimea volumului unui gaz este proporțională cu mărimea temperaturii; coeficientul de dilatare al gazelor, la $p = k$, este independent de temperatură, spre deosebire de lichide și mai ales de solide;

— toate gazele se dilată în mod egal; toate gazele au același coeficient de dilatare, spre deosebire de lichide și mai ales de solide;

— coeficientul de dilatare al gazelor este constant și independent de presiune:

$$\alpha_v = \frac{1}{273{,}16} \approx 0{,}003667 \text{ K}^{-1}$$

Gazele se dilată de 3 ori mai mult decît lichidele și de 100 ori mai mult ca solidele.

Legea lui Gay Lussac stabilește că: *la $p = k$, volumul unui gaz crește sau descrește cu 1/273 din volumul inițial, pentru fiecare grad de temperatură.* Sau: *coeficientul mediu de dilatare în volum a gazelor (α_v), între două temperaturi și la $p = k$, este independent de natura gazului, de temperatură și de presiune*:

$$v = v_0(1 + \alpha_v t) \tag{2.13}$$

unde: v_0 este volumul inițial, la t_0;

v — volumul final, la t;

t — numărul de grade cu care se modifică starea gazului;

$(1 + \alpha_v t)$ — binomul de dilatare al gazului.

Trecînd la o temperatură t_1 ($t_1 > t$), *creșterea absolută* a volumului $(v_1 - v)$ este:

$$v_1 - v = v_0 \frac{t_1 - t}{273},$$

iar creșterea relativă a volumului (v_1/v):

$$v_1/v = \frac{273 + t_1}{273 + t} = T_1/T \tag{2.14}$$

Relația (2.14) stabilește proporționalitatea directă a volumelor și temperaturilor. O formă particulară a relației (2.14) este:

$$v_1/v = T_1/T = \rho_1/\rho, \tag{2.15}$$

care stabilește proporționalitatea inversă a densităților cu volumele și cu temperaturile.

Scanned with OKEN Scanner

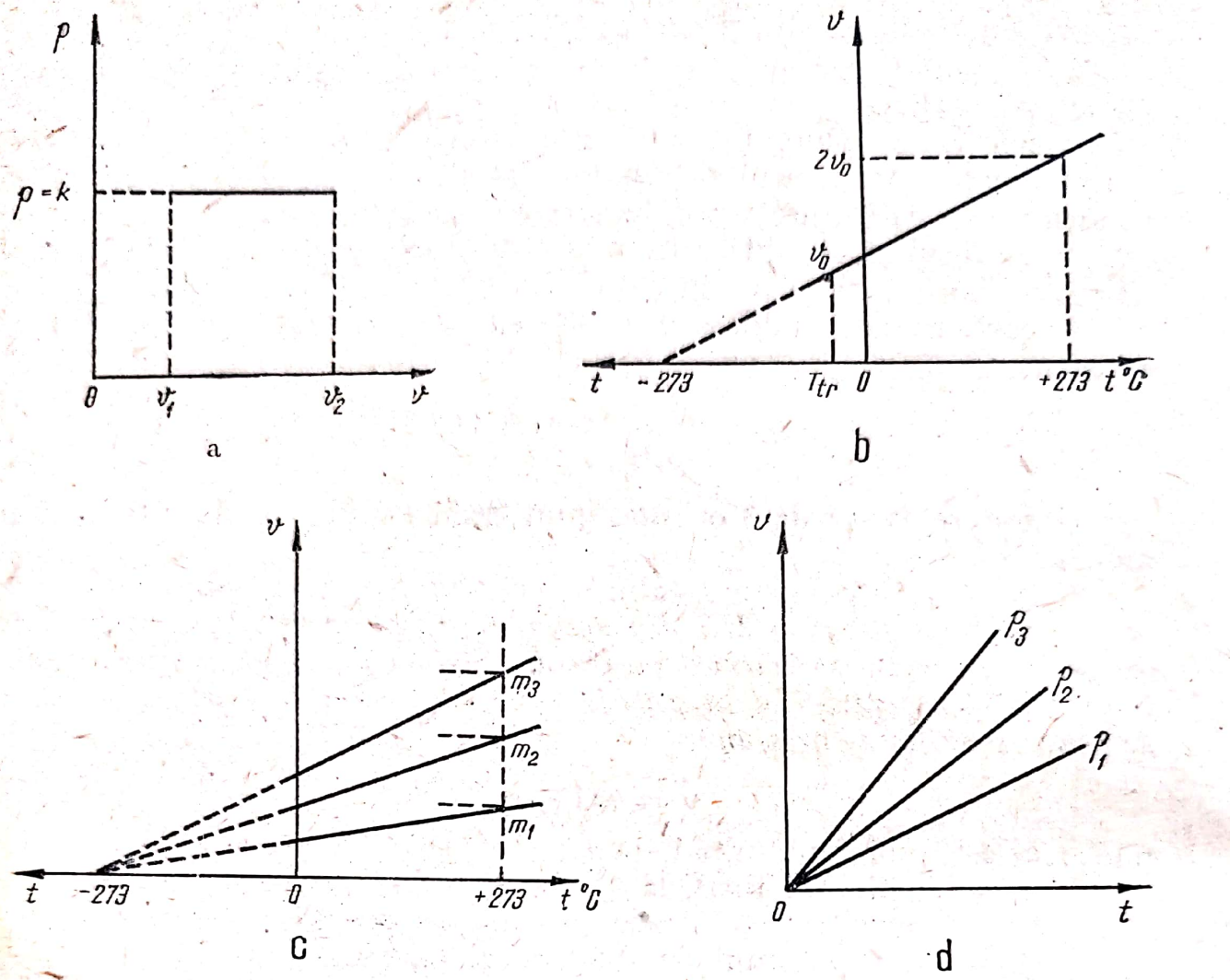


Fig. 2.4. Reprezentări grafice ale legii lui Gay-Lussac:
a — izobara unui gaz ideal; *b* — reprezentarea ecuației $v = v_0 (1 + \alpha_p t)$ care este de forma $y = mx + n$; *c* — reprezentarea ecuație $v = v_0 (1 + \alpha_v t)$ pentru mase diferite de gaz, unde $m_1 < m_2 < m_3$ *d* — reprezentarea ecuației $v = v_0 (1 + \alpha t)$ la mai multe valori al presiunii $p_1 > p_2 > p_3$.

NOTĂ. La curbele *b* și *c*, porțiunile punctate reprezintă domeniul în care gazul este în stare lichidă (T_{tr} — temperatura de transformare) și nu se mai supune legii.

B. Legea dilatabilității izocore

Descoperită în 1799 de J. A. C. Charles, stabilește că: *la $v = k$, presiunea unui gaz crește sau descrește cu 1/273 din presiunea inițială, pentru fiecare grad de temperatură.* Sau: *coeficientul termic al presiunii (α_p sau β), la $v = k$, este egal cu coeficientul de dilatare în volum al aceluiași gaz ($\alpha_p = \alpha_v$).*

$$p = p_0(1 + \alpha_p t) \qquad (2.16)$$

în care mărimile au semnificații analoge relației (2.13)

Scanned with OKEN Scanner

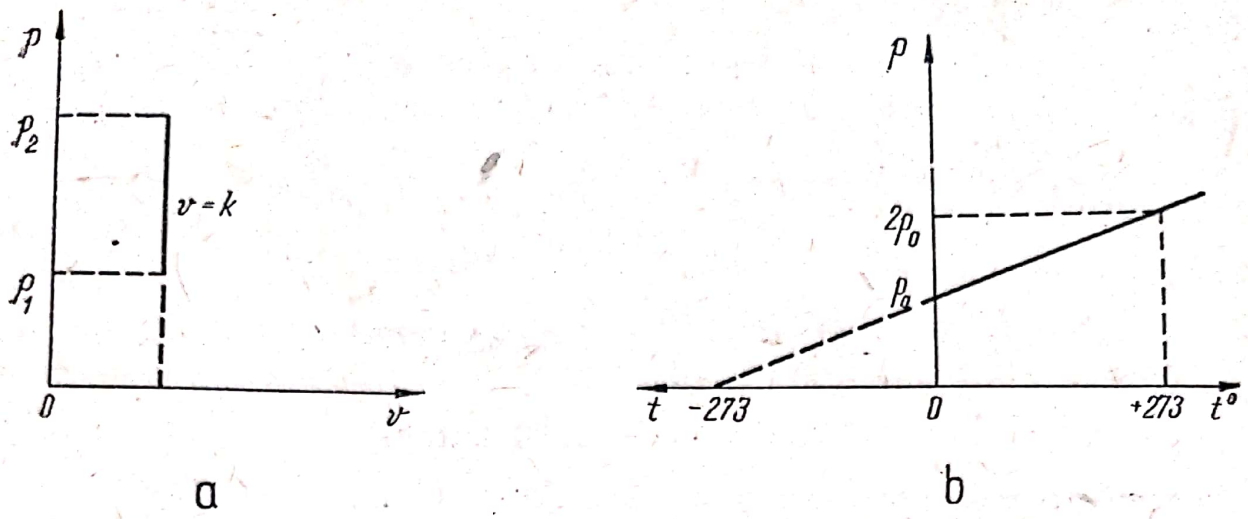


Fig. 2.5. Reprezentări grafice ale legii lui J. A. Charles;
a — izocora unui gaz ideal; *b* — reprezentarea ecuației $p = p_0(1 + \alpha_v t)$ care este de forma $y = mx + n$.

2.2.5.3. **Ecuația de stare a gazului ideal.** Forma generală a legilor dilatabilității, cînd variază toate cele 3 mărimi (t, v, p) este:

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0(1 + \alpha t) \qquad (2.17)$$

se poate scrie:

$$p \cdot v = \frac{p_0 \cdot v_0}{273}(273 + t)$$

și:

$$p \cdot v = R \cdot T \qquad (2.18)$$

care este ecuația de stare a gazelor ideale și stabilește că *produsul dintre presiunea și volumul unui gaz, este proporțional cu temperatura absolută.*

R este constanta generală a gazelor și trei dintre valorile folosite în calcule sînt:

$$R = \frac{p_0 \cdot v_0}{273} = \frac{1 \text{ atm} \times 22{,}4 \text{ l/mol}}{273} = 0{,}0821 \text{ atm/mol K}$$

$$R = \frac{760 \text{ mm Hg} \times 22\,400 \text{ cm}^3}{273} = 62\,400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm Hg/mol K}$$

$$R = \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \times 22{,}4 \text{ m}^3/\text{kmol}}{273} = 8{,}31 \cdot 10^3 \text{j/kmolK}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicații rezolvate

O uzină de oxigen produce zilnic 20 000 m^3 gaz (în c.n.) Gazul se păstrează în butelii de oțel de 40 l, la 150 atm și 15°C. Se cere necesarul de butelii în 24 h.

Rezolvare.

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0(1 + \alpha t)$$

$$v = \frac{p_0 \cdot v_0}{p} \cdot \frac{273 + t}{273} = 133{,}33 \ m^3$$

$$133{,}33 : 0{,}004 = 3500 \text{ butelii}$$

Exerciții propuse

1. Cu cîte grade trebuie încălzit un gaz, aflat la 0°C. Pentru ca volumul său să crească de 2 ori, de 3 ori, de 4 ori? Reprezentați grafic.

R. cu 273°C; cu 2×273°C; cu 3×273°C

2. 1 l gaz aflat la 50°C, este încălzit la 100°C. Se cere noul volum.

R. 1,18 l

3. Pînă la ce temperatură trebuie încălzit un vas, pentru a îndepărta din el 1/5 din gazul conținut la 25°C?

R. 74°C $\left(\text{Indicație: } v = \frac{6}{5} v_0\right)$

4) La ce temperatură trebuie încălzit un gaz, care în c.n. ocupă un volum de 200 cm^3, pentru ca volumul lui, la 760 mm Hg, să devină 250 cm^3?

R. 209,5°C

5. Cu cîte grade trebuie încălzit un gaz, aflat la 0°C, pentru ca presiunea să crească de 2 ori, de 3 ori, de 4 ori. Reprezentați grafic.

R. cu 273°C; cu 2×273°C; cu 3×273°C.

6. La 100°C presiunea unui gaz este de 1 atm. Care va fi presiunea la 200°C?

R. 1,73 atm

7. 1 l gaz, la 4 atm și 20°C se încălzește pînă la presiunea de 8 atm. Pînă la ce temperatură a fost încălzit gazul?

R. 313°C

Scanned with OKEN Scanner

8. O butelie conține un gaz la 4 atm și este dimensionat pentru a rezista la 12 atm. La ce temperatură are loc explozia?

R. 546°C

9. De cîte ori crește presiunea unui gaz, dacă se încălzește de la 25°C la 100°C?

R. 1,27 ori

10. O butelie de oțel conține un gaz la 18°C și 150 atm. Presiunea limitată a buteliei este de 200 atm. La ce temperatură se atinge presiunea limită?

R. 109°C

11. Să se aducă la c.n. un gaz care la:

a) 82°C și 680 mm Hg ocupă 150 l — R. 103,2 l

b) 27°C și 2 atm ocupă 10 l — R. 18,2 l

c) 25°C și 745 mm Hg ocupă 153 cm^3 — R. 136,5 cm^3

12. Care este volumul vaporilor de apă la 100°C și 0,1 atm? Indicație: se consideră 1 mol apă.

R. 306 l

13. 500 g calcar cu 20% steril se tratează cu acid sulfuric în exces. Se cere volumul de CO_2 degajat la 27,3°C și 1 atm.

R. 98 l

14. La tratarea FeS cu HCl rezultă 30 l gaz, la 10 atm și 27°C. Se cere volumul gazului în c.n.

R. 2730 l

15. Un recipient de 500 l se încarcă cu CO_2 la 5 atm și 27°C. Se cere cantitatea de $CaCO_3$ necesară și volumul recipientului în care încape CO_2 în c.n.

R. 10,1 kg $CaCO_3$ și 2270 l

16. Se aprinde un amestec de 1 l H_2 și 0,5 l O_2 c.n. Se cere presiunea vaporilor de apă formați, dacă în momentul exploziei temperatura a atins 2300 C. (Indicație: $H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O$ vap.).

R. 14,1 atm

17. Să se arate dacă diagramele din fig. 2.6. sînt corecte. Scurte explicații Să se reprezinte corect.

Scanned with OKEN Scanner

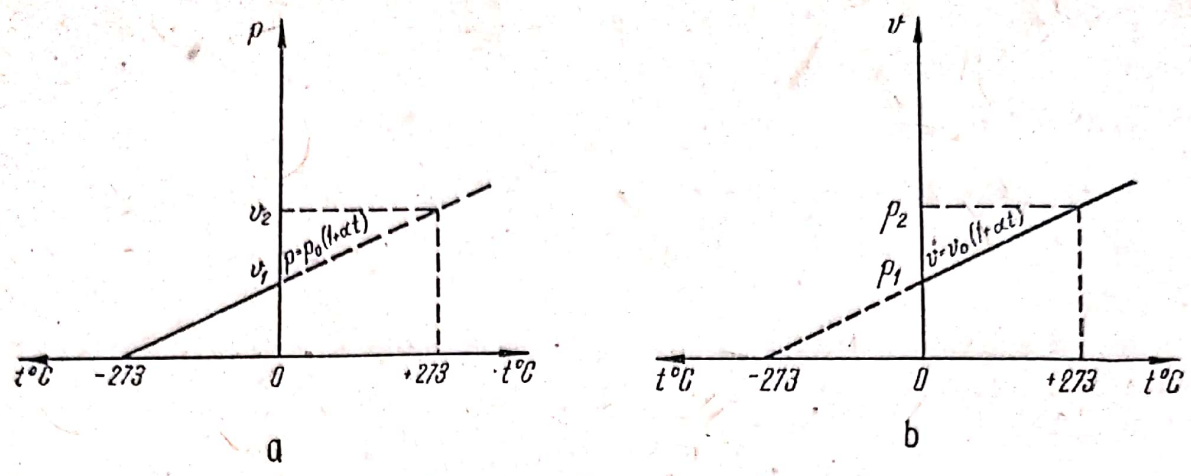


Fig. 2.6. Reprezentarea grafică a izocorei și izobarei unui gaz ideal.

2.2.5.4. **Ecuația Mendeleev—Clapeyron.** Ecuația de stare a gazelor ideale (2.18), raportată la un mol de gaz:

$$pV_m = RT \tag{2.19}$$

poartă numele de ecuația Mendeleev—Clapeyron

Pentru n mol gaz:

$$pV_m = nRT \tag{2.20}$$

în care $n = m/M$ și relația 2.20 devine:

$$pv = \frac{m}{M} RT \tag{2.21}$$

care este *forma cea mai generală a ecuației.*

Ecuația folosește — între altele — în calcule gaze care se găsesc în alte condiții decît cele normale. Ea permite de exemplu determinarea prin calcul a masei moleculare a gazelor:

$$M = m\ RT/pv \tag{2.22}$$

a densității gazelor:

$$\rho = \frac{m}{v} = pM/RT \tag{2.23}$$

etc.

De asemenea, permite determinarea prin calcul a densității relative a gazelor.

Fie un gaz (M_1, ρ_1) și gazul de referință (M_0, ρ_0), aflate în condițiile legii lui Avogardo:

$$\rho_1 = pM_1/RT \text{ și } \rho_2 = pM_2/RT,$$

de unde:

$$\rho_1\rho_2 = d = M_1/M_2, \qquad (2.24)$$

relație ce stabilește că raportul densităților a două gaze este egal cu raportul maselor lor moleculare (și aceste rapoarte reprezintă densitatea relativă a unui gaz față de gazul de referință).

Dacă în relația (2.24):

$M_2 = 2(H_2)$ atunci $M_1 = 2\ d$

$M_2 = 32\ (O_2)$ atunci $M_1 = 32\ d$

$M_2 = 29$ (aer) atunci $M_1 \simeq 29\ d$

ultima relație fiind una din expresiile legii lui Avogadro.

Aplicație rezolvată

Densitatea unui gaz este 0,537 g/l la 27 °C și 3 atm. Se cere: a) M gaz; b) volumul gazului în c.n. știind că masa lui este 5,37g.

Rezolvare.

a) $pv = \frac{m}{M} RT$; $M = \frac{m}{v}\frac{RT}{p} = 0{,}537 \times \frac{0{,}082 \times (273 + 27)}{3}$

$$M = 44$$

b) $v = \frac{m\ RT}{pM} = \frac{5{,}37 \times 0{,}082 \times 273}{44} = 2{,}73\ l$

Exerciții propuse

1. Se cere masa moleculară a:

a) benzenului, dacă 600 cm^3 din vaporii săi cîntăresc 1,3 g la 87°C și 624 mm Hg.

R. 78

b) cloroformului, dacă 350 cm^3 din vaporii săi cîntăresc 0,512 g la 91°C și 278 mm Hg.

R. 119,5

c) acetonei, dacă 500 cm^3 din vaporii săi cîntăresc 0,35 g la 87°C și 270 mm Hg.

R. 58

d) unui gaz, dacă 380 cm^3 cîntăresc 0,5 g la 27°C și 770 mm Hg.

R. 32(este O_2)

2. Să se determine volumul ocupat de:

a) 1 kg aer la 17°C și 1 atm — R. 820 l

b) 80 g O_2 la 17°C și 1 atm — R. 39,6 l

c) 1 kg CO_2 la—9°C și 1,64 atm — R. 300 l

3) Să se determine masa:

a) 1 m^3 aer la 17°C și 624 ,mm Hg — R. 1 kg

b) 1 m^3 O_2 la 27°C și 1,5 atm — R. 2,6 kg

c) 410 cm^3 C_2H_2 la 17°C și 740 mm Hg — R. 0,43 g

d) gazului de iluminat ($d_{aer} = 0,4$) aflat într-un vas de 20 l la 17°C și 1,025 atm.

R. 10 g

e) O_2 dintr-o cameră de 5 × 2,6 × 2 m, plină cu aer (cu 21% O_2) la 17°C și 752 mm Hg.

R. 7,26 kg

4. Un amestec de N_2 și H_2, conține 2 moli azot. Se cere masa H_2 și numărul de moli, dacă amestecul ocupă 20 l, la 20°C și 3,2 atm.

R. 1,34 g și 0,66 mol H_2

5. Un balon de 650 cm^3, conține O_2 la 27°C și cîntărește 833 g (balonul gol, 82,1 g). Se cere presiunea O_2.

R. 936 mm Hg

6. Se cere temperatura la care 350 cm^3 dintr-un gaz cu $M = 71$, cîntăresc 1,11 g la 770 mm Hg.

R = 3,7°C

7. Se cere densitatea CO_2 la 27°C și 3 atm.

R. 0,537 g/l

Scanned with OKEN Scanner

2.2.5.5. **Legea amestecurilor de gaze.** Legea se referă la amestecurile de gaze care nu reacţionează între ele. A fost formulată de J Dalton în 1806.

a) la $p = k$, volumul total al unui amestec de gaze (v), este egal cu suma volumelor parţiale ale gazelor componente:

$$v = v_1 + v_2 + \ldots + v_n \text{ sau } v = \sum_{i=1}^{i=n} v_n \qquad (2.25)$$

b) la $V = k$, presiunea totală a unui amestec de gaze (P), este egală cu suma presiunilor parţiale ale gazelor componente:

$$P = p_1 + p_2 + \ldots + p_n \text{ sau } P = \sum_{i=1}^{i=n} p_n \qquad (2.26)$$

c) în cazul general:

$$PV = p_1v_1 + p_2v_2 + \ldots + p_nv_n \text{ sau } PV = \sum_{i=1}^{i=n} p_nv_n \qquad (2.27)$$

d) o relaţie de interes practic este:

$$p_n = v_nP \qquad (2.28)$$

Relaţia stabileşte că presiunea parţială a unui gaz, este dată de produsul dintre volumul parţial corespunzător şi presiunea totală a amestecului.

e) o altă relaţie de interes practic este:

$$K = k_1v_1 + k_2v_2 + \ldots + k_n \cdot v_n \text{ sau } K = \sum_{i=1}^{i=n} k_n \cdot v_n \qquad (2.29)$$

dă posibilitatea calculării constantei K a unui amestec de gaze (M, ρ, c_p ş.a), dacă se cunosc volumele parţiale v_n şi constantele k_n ale gazelor componente.

O altă formă a acestei relaţii este:

$$K = \frac{k_1 \times v_1\% + k_2 \times v_2\% + \ldots k_n \times v_n\%}{100} \qquad (2.30)$$

care arată că valoarea lui K este o medie proporţională.

Scanned with OKEN Scanner

Aplicație rezolvată

Cunoscînd compoziția volumetrică a aerului (20% O_2 și 80% N_2), se cere M_{medie} și ρ_{medie} a aerului.

Rezolvare.

$$M_{medie} = 32 \times 0{,}2 + 28 \times 0{,}8 \simeq 29$$

$$\rho_{medie} = M_{medie}\ (g)/22{,}4\ l \simeq 1{,}29\ g/l$$

Exerciții propuse

1. Într-un vas de 3 l se găsesc:
2 l H_2 la 5 atm;
4 l CO_2 la 4 atm;
3 l N_2 la 0,5 atm.
Se cere presiunea totală a amestecului.

R. 9 atm

2. Se amestecă:
3 l CO_2 la 720 mm Hg;
4 l O_2 la 800 mm Hg;
6 l N_2 la 680 mm Hg.

Cunoscînd volumul amestecului (10 l), se cere presiunea totală.

R. 948 mm Hg

3. Un amestec de gaze conține: 30% gaz_1, 60% gaz_2, 10% gaz_3. Se cer presiunile parțiale.

R. 3 atm; 6 atm; 1 atm.

4. Un amestec de 2 l O_2 și 4 l CO_2 se găsește la 750 mm Hg. Se cer presiunile parțiale.

R. 250 mm Hg și 500 mm Hg

5. Aerul conține $\simeq$ 21% O_2 (vol.). Se cere presiunea parțială a O_2 în aer.

R. 159 mm Hg

6. Un amestec de 30% CH_4 și 70% H_2 se află la 800 mm Hg. Se cer presiunile parțiale.

R. 240 mm Hg și 560 mm Hg

7. Aerul conține:

21% O_2 cu $\rho = 1{,}42$ g/l
78% N_2 cu $\rho = 1{,}25$ g/l
1% Ar cu $\rho = 1{,}78$ g/l

Scanned with OKEN Scanner

Se cere densitatea aerului.

R. 1,29 g/l

8. Un amestec de gaze conține:

82% N_2 cu $c_p = 0{,}25$ cal/g°C
10% O_2 cu $c_p = 0{,}22$ cal/g°C
8% SO_2 cu $c_p = 0{,}15$ cal/g°C

Se cere c_p a amestecului.

R. 0,24 cal/g°C

9. Un amestec de gaze conține:

a) 2 l H_2 la 700 mm Hg
5 l CH_4 la 840 mm Hg

b) 3 l CH_4 la 720 mm Hg
4 l H_2 la 630 mm Hg
1 l CO la 810 mm Hg

Se cer presiunile parțiale și presiunea totală.

R. a) 200 mm Hg, 600 mm Hg și 800 mm Hg;
R. b) 257 mm Hg, 343 mm Hg, 86 mm Hg și 686 mm Hg.

10. 2 l O_2 se află la 756 mm Hg. Cîți l N_2 (la aceeași presiune) trebuie adăugați, pentru ca presiunea O_2 să devină 630 mm Hg?

R. 0,4 l N_2

11. Un amestec conține NO și NO_2. Se cere compoziția volumetrică a amestecului, dacă pNO = 272 mm Hg și $p NO_2 = 528$ mm Hg.

R. 34% NO și 6% NO_2.

12. Se cere presiunea totală a unui amestec de gaze ce ocupă 100 l, dacă la 25°C, amestecul conține 40 g C_2H_4 și 30 g CH_4.

R. 618 mm Hg

13. Într-un balon de 20 l, la 15°C, se găsesc 30 g O_2 și 25 g NH_3. Se cer presiunile parțiale. Indicație:
pO_2 și pNH_3 se calculează cu ecuația Mendeleev-Clapeyron.

R. 1,1 atm și 1,7 atm.

14. Un amestec de N_2 și O_2, ocupă 5 l la 20°C. Presiunea parțială a O_2 este 0,5 atm, iar cantitatea de N_2 este de 0,85 mol. Se cere presiunea totală a amestecului.
Indicație: pN_2 se calculează cu ecuația Mendeleev-Clapeyron

R. $pN_2 = 4{,}08$ atm și $P = 4{,}58$ atm.

15. 2 baloane cu O_2, de 2 l și 4 l, sînt legate printr-o țeavă cu robinet. Cînd robinetul este închis, $pO_2 = 420$ mm Hg și $pN_2 = 777$ mmHg.
Care va fi presiunea în cele două baloane după deschiderea robinetului?

R. 624 mm Hg

Scanned with OKEN Scanner

16. A. Un amestec de CH_4 și C_2H_6, are $d_{H_2} = 9{,}75$.
Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

B. Un amestec de O_2 și SO_2, are $d_{H_2} = 24$.
Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

C. Un amestec de CH_4 și SO_2, are $d_{O_2} = 0{,}875$.
Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

D. Un amestec de C_3H_8 și C_4H_{10}, are $d_{NH_3} = 3$.
Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

R. A. 75% CH_4 și 25% C_2H_6;
B. 50% O_2 și 50% SO_2;
C. 75% CH_4 și 25% SO_2;
D. 50% C_3H_8 și 50% C_4H_{10}.

17. a) Un amestec de CH_4, O_2 și SO_2 (în condiții în care nu reacționează între ele), are $d_{H_2} = 16$. Componenții se găsesc în raportul molar (sau % mol):

$$CH_4 : O_2 : SO_2 = 2 : 2 : 1.$$

Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

b) Un amestec de CH_4, C_2H_6 și C_3H_8, are $d_{H_2} = 12{,}75$. Componenții se găsesc în raportul de masă:

$$CH_4 : C_2H_6 : C_3H_8 = 8 : 9 : 8{,}8.$$

Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

R. a) 40% CH_4, 40% O_2 și 20% SO_2;
b) 50% CH_4, 30% C_2H_6 și 20% C_3H.|

18. a) Un amestec echimolecular de două gaze (combustibile), are $d_{H_2} = 7{,}5$. Diferența dintre masele lor moleculare este 26. Să se identifice cele două gaze.

b) Un amestec echimolecular de două gaze (cu M_1 și M_2, $M_1 > M_2$), are $d_{H_2} = 18$. Diferența dintre masele lor moleculare este 16. Să se identifice cele două gaze.

R. a) $H_2 (M = 2)$ și CO sau C_2H_4 ($M = 28$); nu N_2!
b) $M_1 = 44$ (CO_2 sau C_3H|);
$M_2 = 28$ (CO, N_2 sau C_2H_4).

Scanned with OKEN Scanner

19. a) Se dă 8 volume amestec de C_2H_6 și C_2H_4. d_{H_2} a amestecului este 14,375. Se cere compoziția — în % vol. — a amestecului și raportul molar (sau volumetric) al componenților.

b) Se dă 5 mol amestec de CH_4 și C_2H_2. d_{H_2} a amestecului este 10. Se cere compoziția — în % vol. — a amestecului și raportul molar al componenților.

c) Se dă 89,6 l amestec de CO și CO_2. d O_2 a amestecului este 1. Se cere compoziția — în % mol — a amestecului și raportul molar al componenților.

R. a) 62,5% C_2H_4 și 37,5% C_2H_6;

$C_2H_6 : C_2H_4 = 3 : 5$;

b) 60% CH_4 și 40% C_2H_2;

$CH_4 : C_2H_2 = 3 : 2$;

c) 75% CO și 25% CO_2;

$CO : CO_2 = 3 : 1$.

20. a) Un amestec de CH_4 și C_2H_6, are $d_{CH_4} = 1,35$. Se cere compoziția amestecului (în % vol) și raportul molar al componenților.

b) Un amestec de 5 mol CH_4 și C_2H_6, are $d\ H_2 = 10.8$. Se cere compoziția amestecului (în % mol) și raportul molar al componenților.

R. în ambele cazuri:

60% CH_4 și 40% C_2H_6; $CH_4 : C_2H_6 = 3 : 2$.

21. a) Un amestec de CH_4 și SO_2 are $d_{CH_4} = 1,75$. Se cere compoziția amestecului (în % vol.) și raportul molar al componenților.

b) Se cere compoziția (în % mol) a unui amestec de 4 mol CH_4 și SO_2, care are $d\ CH_4 = 1,75$. Se cere și raportul molar al componenților.

R. în ambele cazuri:

75% CH_4 și 25% SO_2; $CH_4 : SO_2 = 3 : 1$.

Scanned with OKEN Scanner

3. Calcule stoechiometrice

3.1. Stabilirea coeficienților ecuațiilor prin metoda algebrică

Aplicație rezolvată

Să se stabilească coeficienții ecuației:

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

Rezolvare.

Se notează cu x, y, z și t, coeficienții stoechiometrici ai celor 4 substanțe.

$$xFeS_2 + yO_2 \rightarrow zFe_2O_3 + tSO_2$$

În baza legii conservării:

$$\begin{cases} (Fe) & x = 2z \\ (S) & 2x = t \\ (O) & 2y = 3z + 2t \end{cases}$$

Sistem în care, dacă dăm o anumită valoare uneia din necunoscute (fie $x = 1$), se obțin valori fracționare care se aduc apoi la valori întregi de forma:

$$x = 4 \quad y = 11 \quad z = 2 \quad t = 8$$

deci:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Exerciții propuse

Să se stabilească prin metoda algebrică coeficienții ecuațiilor:

a) $Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$

b) $C + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$

Scanned with OKEN Scanner

c) $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO$

d) $I_2 + HNO_3 \longrightarrow HIO_3 + NO + H_2O$

e) $NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$

f) $V_2S_5 + O_2 \longrightarrow V_2O_5 + SO_2$

g) $Mn_3O_4 + Al \longrightarrow Mn + Al_2O_3$

h) $KOH + Cl_2 \longrightarrow KClO_3 + KCl + H_2O$

i) $H_2SO_4 + HClO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HCl$

j) $HClO_3 \longrightarrow KCl + O_2$

k) $KClO_3 \longrightarrow KCl + KClO_4$

3.2. Stabilirea compoziției și formulelor substanțelor

3.2.1. *Considerații teoretice și aplicații rezolvate*

Stabilirea compoziției și stabilirea formulelor, sînt operații inverse în sensul:

— cunoscînd formula, se poate stabili compoziția;

— cunoscînd compoziția, se poate stabili formula.

Compoziția substanțelor se poate exprima în mai multe moduri:

— prin conținutul procentual în componenți (elemente sau combinații mai simple), în % masă, în % atom-g, în % mol;

— prin conținutul în componenți (elemente sau combinații mai simple), în g, în atom-g, în moli;

— prin raportul de masă (sau atom-g sau mol) al componenților.

Exemplul 1.

Să se exprime — în mai multe moduri — compoziția carbonatului de calciu.

Rezolvare.

Se consideră 1 mol $CaCO_3$ (100 g).

— prin masele elementelor componente:

Ca — 40 g; C — 12 g; O — 48 g;

Scanned with OKEN Scanner

— prin masele oxizilor componenţi:

$$CaO - 56\ g;\ CO_2 - 44\ g;$$

— prin raportul de masă — elemente componente:

$$Ca : C : O = 40 : 12 : 48 = 10 : 3 : 12;$$

— prin raportul de masă — oxizi componenţi:

$$CaO : CO_2 = 56 : 44 = 14 : 11;$$

— în procente masă — elemente componente:

$$Ca - 40\%;\ C - 12\%;\ O - 48\%;$$

— în procente masă — oxizi componenţi:

$$CaO - 56\%;\ CO_2 - 44\%$$

— prin raport de atom — g — elemente componente:

$$Ca : C : O = 1 : 1 : 3;$$

— prin raport de mol — oxizi componenţi:

$$CaO : CO_2 = 1 : 1.$$

Exemplul 2.

La arderea a 2,2 g dintr-o hidrocarbură, rezultă: 0,15 mol CO_2 şi 0,2 mol H_2O. Se cere compoziţia hidrocarburii.

Rezolvare.

în CO_2 ... $C : O = 12 : 32 = 3 : 8$

şi $m\,C = \frac{3}{11} \times 0{,}15 \times 44 = 1{,}8$ g

în H_2O ... $H : O = 2 : 16 = 1 : 8$

şi $m\,H = \frac{1}{9} \times 0{,}9 \times 18 = 0{,}4$ g

compoziţia $C : H = 1{,}8 : 0{,}4 = 9 : 2$
sau $9 \times 100/11 \approx 81{,}81\%$ C şi $2 \times 100/11 \approx 18{,}19\%$ H

Exemplul 3.

Ce volum de CH_4 rezultă din reacţia a 2,88 g carbură de aluminiu cu apa, dacă în carbură se găsesc 1/4 părţi carbon?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

m C în $Al_4C_3 = 1/4 \times 2{,}88 = 0{,}72$ g

în CH_4 ... C: H = 12: 4 = 3: 1

sau m C: m H = 3: 1 și m H = $0{,}72 \times 1/3 = 0{,}24$ g

deci, $m\ CH_4 = 0{,}72 + 0{,}24 = 0{,}96$ g sau

volum $CH_4 = 0{,}96 \times 22{,}4/16 = 1{,}344$ l.

Exemplul 4.

Se cere formula combinației care conține:

a) 40% Cu, 20% S, 40% O;

b) Cu: S: O = 2: 1: 2.

Rezolvare.

Se caută o formulă de forma $Cu_xS_yO_z$, în care: Cu — masa 1 atom-g, x — numărul atom-g și Cu x — masa Cu în combinație (40% masă, respectiv 2 părți masă). Analog, pentru S și O. în varianta (a):

$Cux = 40 \ldots x = 40: 64 = 0{,}625$		1
$Sy = 20 \ldots y = 20: 32 = 0{,}625$	sau	1
$Oz = 40 \ldots z = 40: 16 = 2{,}5$		4

și formula va fi $CuSO_4$.

în varianta (b):

$Cux = 2 \ldots x = 2: 64 = 0{,}03125$		1
$Sy = 1 \ldots y = 1: 32 = 0{,}03125$	sau	1
$Oz = 2 \ldots z = 2: 16 = 0{,}125$		4

și formula va fi $CuSO_4$.

Exemplul 5.

Prin combustia a 7g hidrocarbură (cu $M = 28$) se obțin 0,5 mol CO_2 și 9 g H_2O. Se cere compoziția și formula hidrocarburii.

Rezolvare.

în CO_2 ... C: O = 12: 32 = 3: 8

și $mC = \frac{3}{11} \times 0{,}5 \times 44 = 6$ g

Scanned with OKEN Scanner

în H_2O ... H: O = 2: 16 = 1: 8

și $m\,H = \frac{1}{9} \times 9 = 1$ g

compoziția ... C: H = 6: 1 sau 6 × 100/7 = 85,71% C
formula, C_xH_y

$Cx = 6$ ... $x = 6: 12 = 0,5$ sau 1

$Hy = 1$ ... $y = 1: 1 = 1$ 2

deci, formula brută este CH_2 ($M = 14$), iar formula moleculară este (28: 14) CH_2 sau C_2H_4.

Observații.

De reținut că *formula moleculară este un multiplu al formulei brute.*

3.2.2. *Stabilirea compoziției substanțelor. Exerciții propuse.*

1. Să se determine — în mai multe moduri — compoziția combinațiilor:

a) oxizi CO, CO_2, SO_2, SO_3, P_2O_5, SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3, FeO, Cu_2O, CuO, Fe_2O_3;

b) hidruri NaH, CaH_2, H_2O, NH_3, H_2S;

c) acizi HCl, H_2S, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4;

d) hidroxizi NaOH, KOH, NH_4OH, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$;

e) săruri FeS, FeS_2, Fe_2S_3, CuS, Cu_2S, $CuFeS_2$, CaS, $CaSO_4$, $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_20$, $MgSO_4$, CaC_2, Al_4C_3;

f) compuși organici CH_4, C_2H_6, C_6H_6, C_2H_4, C_2H_2, CH_3OH, C_2H_5OH, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, CH_2O, CH_3CHO, HCOOH, CH_3COOH, HOOC—COOH, $CO(NH_2)_2$, $C_6H_{12}O_6$.

2. Care din compușii de mai jos conține mai mult metal?

a) FeO, Fe_2O_3, FeO_4, $FeCO_3$;

b) CuS, Cu_2S, CuO, Cu_2O, $CuSO_4$;

c) CaO, $CaCO_3$, $CaSO_4$, CaC_2, CaH_2.

3. a) La arderea a 0,1 atom-g Mg se obțin 4 g MgO.
Se cere compoziția MgO.

R. Mg:O = 3: 2 sau Mg — 60%.

b) la arderea a 1/20 atom-g Ca se obțin 2,8 g CaO.
Se cere compoziția CaO.

R. Ca: O = 5: 2.

c) la arderea a 0,2 atom-g Fe se obțin 16 g Fe_2O_3

Scanned with OKEN Scanner

Se cere compoziția Fe_2O_3

R. Fe: O = 7: 3.

d) la arderea a 1,08 g Al se obțin 2,04 g Al_2O_3
Se cere compoziția Al_2O_3.

R. Al: O = 9: 8.

4. a) se cere compoziția CuO, știind că la reducerea a 8 g CuO cu C, se obțin 2,2 g CO_2.

R. Cu: O = 4: 1.

b) se cere compoziția Fe_2O_3, știind că la reducerea a 3,2 g Fe_2O_3 cu C, se obțin 0,03 mol CO_2.

R. Fe: O = 7: 3.

c) se cere compoziția Fe_2O_3, știind că la reducerea a 6,4 g Fe_2O_3 cu Al, se obțin 0,04 mol Al_2O_3.

R. Fe: O = 7: 3.

d) se cere compoziția Cu_2O, știind că la reducerea a 1,44 g Cu_2O cu H_2, se obțin 0,01 mol H_2O.

R. Cu: O = 8: 1.

5. a) la prăjirea a 4,8 g disulfură de fer rezultă 0,02 mol Fe_2O_3. Se cere compoziția disulfurii de fer.

R. Fe: S = 7: 8.

b) la prăjirea a 4,16 g sulfură de fer (III) rezultă 0,02 mol Fe_2O_3. Se cere compoziția sulfurii de fer (III).

R. Fe: S = 7: 6.

c) la prăjirea a 16 g sulfură cuproasă rezultă 100 mmol SO_2. Se cere compoziția sulfurii cuproase.

R. Cu: S = 4: 1.

d) la prăjirea a 24 g disulfură de fer rezultă 8,96 l SO_2. Se cere compoziția disulfurii de fier.

R. Fe: S = 7: 8.

6. a) la descompunerea a 0,5 mol $CaCO_3$ se obțin 28 g CaO și 0,5 mol CO_2. Se cere compoziția $CaCO_3$.

R. Ca: C: O = 10: 3: 12.

b) la descompunerea a 1/4 mol $MgCO_3$ se obțin 0,25 mol MgO și 1/4 mol CO_2. Se cere compoziția $MgCO_3$.

R. Mg: C: O = 2: 1: 4.

Scanned with OKEN Scanner

c) la descompunerea a 1/20 mol acid oxalic, rezultă 0,05 mol H_2O, 1,12 l CO și 2,2 g CO_2. Se cere compoziția acidului oxalic.

R. C : H : O = 12 : 1 : 32.

7. a) cîte g H_2O se obțin la arderea a 20 g hidrocarbură care conține 2% H_2?

R. 3,6 g H_2O.

b) cîte g CO_2 se obțin la arderea a 60 g hidrocarbură care conține 80% C?

R. 176 g CO_2.

c) cîte g SO_2 se obțin la prăjirea a 12 g dintr-o sulfură a fierului, care conține 8/15 părți sulf?

R. 12,8 g SO_2.

d) cîte g SO_2 se obțin la prăjirea a 2,08 g dintr-o sulfură a fierului, care conține 6/13 părți sulf?

R. 1,92 g SO_2.

8. a) 10 g mineral — prin prăjire — conduc la:
2,24 l SO_2, 0,05 mol CuO, 25 mmol Fe_2O_3.
Se cere compoziția mineralului.

R. 3,2 g Cu, 2,8 g Fe și 3,2 g S
0,8 g impurități.

b) 10 g dolomită, la descompunere termică, conduce la:
1/2 mol CaO, 0,05 mol MgO și 2,24 l CO_2.
Se cere compoziția dolomitei.

R. 2 g Ca, 1,2 g Mg, 1,2 g C și 4,8 g O
0,8 g impurități.

3.2.3. *Stabilirea formulei substanțelor. Exerciții propuse*

1. Se cere formula oxidului care conține:
a) 71% Ca; b) 43 % C; c) 27% C;
d) 60% S; e) 40 % S; f) 70% Fe.

2. Se cere formula oxidului care conține:
a) Si : O = 7 : 8; d) C : O = 3 : 8;
b) S : O = 2 : 2; e) Al : O = 9 : 8;
c) C : O = 3 : 4; f) Ca : O = 5 : 2.

Scanned with OKEN Scanner

3. Se cere formula acidului anorganic care conține:
a) 5,9% H_2; 94,1% S;
b) 2,4% H_2; 39 % S; 58,6% O_2;
c) 2% H_2; 32,6% S; 63,4% O_2;
d) H: S: O = 1: 16 : 24;
e) H: S: O = 1: 16: 32;
f) H: C: O = 1: 6: 24.

4. Se cere formula hidroxidului care conține:
a) 57,5% Na; 40% O_2; 2,5% H_2;
b) 54% CO; 43,2% O_2; 2,8% H_2.

5. Se cere formula sării care conține:
a) 46,5% Fe; 53,5% S;
b) 34,6 % Cu; 30,5% Fe; 34,9% S;
c) 29,4% Ca; 23,5% S; 47,1% O_2;
d) Ca: S: O: = 5: 4: 8;
e) Cu: S: O = 2: 1: 2;
f) Ca: C = 5: 3;
g) Al: C = 3: 1;
h) Ca: C: N = 10: 6: 7.

6. Se cere formula combinației organice care conține:
a) C: H = 3: 1;
b) C: H = 6: 1 (M = 28);
c) C: H = 12: 1 (M = 26 sau78));
d) C: H: O = 3: 1: 4;
e) C: H: O = 12: 3: 8;
f) C: H: O: N = 3: 1: 4: 7;
g) 75% C; 25% H_2;
h) 80% C; 20% H_2
i) 92% C; 8% H_2 (M = 26 sau 78);
j) 40% C; 7% H_2; 53% O_2;
k) 52% C; 13% H_2; 35% O_2.

7. Se cere formula aliajului (compus chimic definit):
a) Cu—Zn cu 60% Cu; R. Cu_3Zn_2.
b) Cu—Al cu 12,5% Al; R. Cu_3Al.
c) Al—Mg cu 45,77% Al; R. AL_4Mg_4.
d) Pb—Na cu 30,8 % Na; R. Na_4Pb.
e) Ni—Al cu 8% Al. R. $NiAl_3$.

8. a) la arderea unei hidrocarburi cu M = 28 se obțin: 1/20 mol CO_2 și 0,9 g H_2O. Se cere compoziția și formula hidrocarburii.

R. C: H = 6:1 și C_2H_4

b) la arderea a 12 g hidrocarbură cu M = 30 rezultă: 0,8 mol CO_2 și 1,2 mol H_2O. Se cere compoziția și formula hidrocarburii.

R. C: H = 4: 1 și C_2H_6.

Scanned with OKEN Scanner

c) la arderea a 0,78 g hidrocarbură cu $M = 78$ se obțin: 0,06 mol CO_2 și 0,03 mol H_2O. Se cere compoziția și formula hidrocarburii.

R. C: H = 12: 1 și C_6H_6.

d) la arderea a 1,3 g hidrocarbură cu $M = 26$ se obțin: 4,4 g CO_2 și 0,9 g H_2O sau 0,1 mol CO_2 și 0,05 mol H_2O. Se cere compoziția și formula hidrocarburii.

R. C: H = 12: 1 și C_2H_2.

e) la arderea a 1 g hidrocarbură cu $M = 100$ se obțin: 3,08 g CO_2 și 1,44 g H_2O. Se cere compoziția și formula hidrocarburii.

R. C: H = 21: 4 și C_7H_{16}.

f) se descompun 4,5 g acid organic cu $M = 90$ și se obțin: 1/20 mol CO_2; 0,05 mol CO; 900 mg H_2O. Se cere compoziția și formula acidului.

R. C: H: O = 12: 1: 32 și HOOC—COOH.

9. a) la arderea a 0,7 g hidrocarbură se obțin: 0,05 mol CO_2 și 0,05 mol H_2O. Știind că 0,1 g hidrocarbură ocupă 32 cm^3, se cere formula moleculară a hidrocarburii.

R. C_5H_{10} ($M = 70$).

b) la arderea a 1,5 g hidrocarbură gazoasă ($\rho = 1{,}34$ g/l) se obțin 100 mmol CO_2 și 0,15 mol H_2O. Se cere formula moleculară a hidrocarburii.

R. C_2H_6($M = 30$).

c) la arderea unui compus organic, alcătuit din 3 elemente, din 2,31 g, au rezultat 4,4 g CO_2 și 2,7 g H_2O. d_{aer} a vaporilor compusului este 1,59. Se cere compoziția și formula compusului.

R. C: H: O = 12: 3: 8 și $C_2H_5 - OH$

10. a) se prăjesc 1,2 g substanță A, și rezultă: 1/200 mol Fe_2O_3 și 1/50 mol SO_2. Se cere compoziția și formula substanței A.

R. Fe: S = 7: 8 și FeS_2.

b) La arderea a 3,4 g substanță B se obțin: 0,1 mol azot și 0,3 mol apă. Se cere compoziția și formula substanței B.

R. N: H = 14: 3 și NH_3.

Scanned with OKEN Scanner

c) prin combustia a 3,4 g substanță C rezultă:
0,1 mol SO_2 și 1/10 mol H_2O. Se cere compoziția și formula substanței C.

R. H : S = 1 : 16 și H_2S

d) la prăjirea a 2,4 g dintr-o sulfură a ferului se obțin:
1/100 mol Fe_2O_3 și 0,04 mol SO_2. Se cere compoziția și formula sulfurii.

e) la prăjirea a 0,2 mol dintr-o sulfură a ferului rezultă:
1/5 mol Fe_2O_3 și 0,6 mol SO_2. Se cere compoziția și formula sulfurii.

f) la prăjirea a 1,6 g dintr-o sulfură a cuprului se obțin:
1/100 mol Cu_2O și 224 cm^3 SO_2. Se cere compoziția și formula sulfurii.

11. Sticla obișnuită conține constituienții:
13% Na_2O, 11,7% CaO și 75,3% SiO_2. Să se stabilească „formula" sticlei.

R. $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$

12. a) la calcinarea a 100 mmol hidroxid de aluminiu rezultă:
1/20 mol Al_2O_3 și 0,15 mol H_2O. Se cere formula hidroxidului.

R. $Al(OH)_3$.

b) la calcinarea a 4,9 g hidroxid de cupru se obțin:
1/20 mol CuO și 1/10 echiv-g H_2O.
Se cere formula hidroxidului.

R. $Cu(OH)_2$.

c) la descompunerea termică a 16,8 g carbonat de magneziu, rezultă: 0,2 mol MgO și 1/5 mol CO_2. Se cere formula carbonatului.

R. iMg CO_3.

d) la descompunerea termică a 1 g azotură de magneziu, se obțin:
0,03 atom-g Mg și 0,01 mol N_2. Se cere formula azoturii.

R. Mg_3N_2.

13. 8,4 g dintr-un mineral de cupru(bornit), prin prăjire, conduc la:
20 mmol Cu_2O, 0,8 g CuO, 0,01 mol FeO și 896 cm^3 SO_2. Se cere compoziția mineralului și formula combinației conținută în mineral.

R. ~38%Cu; ~6,7% Fe; ~15,3% S; ~40% steril;
$2Cu_2S$. CuS. FeS.

14. La prăjirea a 3,4 g dintr-un mineral de cupru (cubanit) rezultă:
10 mmol CuO, 1,44 g FeO și 672 cm^3 SO_2. Se cere compoziția mineralului și formula combinației conținute în mineral.

R. ~19% Cu; ~33% Fe; ~28% S; ~20% steril;
CuS. 2 FeS.

Scanned with OKEN Scanner

15. 50 g mineral de cupru, prin descompunere termică, conduc la: 0,4 mol CuO, 200 mmol CO_2 și 0,4 echiv-g H_2O Se cere compoziția mineralului și formula combinației conținute în mineral.

R. 51,2% Cu; 32,0% O; 0,8% H; 4,8% C; 11,2% steril, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (malachit).

3.3. Calcule cu formule și ecuații chimice

3.3.1. *Considerații teoretice și aplicații rezolvate*

Aceste tipuri de probleme se bazează pe interpretarea corespunzătoare a formulelor, respectiv a ecuațiilor chimice.

În calculele *cu formule chimice*, spunem că „se lucrează pe formulă". De ex. formula $CaCO_3$ ne spune că 1 mol $CaCO_3$ (100 g) conține 1 atom-g Ca (40 g), 1 atom-g C (12 g) și 3 atom-g O (48 g), sau, 1 mol $CaCO_3$ (100 g) conține 1 mol CaO (56 g) și 1 mol CO_2 (44 g sau 22,4 l). Numeroase probleme se pot rezolva fără a recurge la scrierea unor ecuații, lucrînd pe formule.

În calculele *cu ecuații chimice* spunem că „lucrăm pe ecuație" (sau pe un grup de ecuații). De regulă, judecata și calculul, pornesc de la datele cunoscute. De ex. ecuația:

$$4FeS_2 + 11\ O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

ne spune că 4 mol disulfură de fier (4×120 g), prin prăjire în prezența a 11 mol O_2 ($11 \times 22{,}4$ l) conduc la 2 mol Fe_2O_3 (2×160 g) și 8 mol SO_2 ($8 \times 22{,}4$ l). În calculele cu grupuri de ecuații, coeficienții ecuațiilor se stabilesc în așa fel încît să se poată lucra, de pildă, pe prima și pe ultima ecuație. De exemplu, transformarea:

$$Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \longrightarrow H_2 \rightarrow NH_4 \rightarrow (NH)_2SO_4$$

se scrie sub forma grupului de ecuații:

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$3CH_4 \longrightarrow 3C + 6H_2$$

$$6H_2 + 2N_2 \longrightarrow 4NH_3$$

$$4NH_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2(NH_4)_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 1. *(calcule cu formule chimice)* Să se determine cantitatea de metal (în kg și în katom-g) conținut în 5 t amestec de:
40% calcar de 80% puritate și
60% piatră de var cu 40% steril.

Rezolvare.

Lucrăm cu:

$$5000 \times 40/100 \times 80/100 + 5000 \times 60/100 \times 60/100 = 3400 \text{ kg } CaCO_3$$

3400 kg $CaCO_3$ conține:

$$3400 \times 40/100 = 1360 \text{ kg Ca}$$

sau

$$1360/40 = 34 \text{ katom-g Ca}$$

Exemplul 2. *(calcule cu formule chimice)* Ce cantitate de fer se poate obține din 20 t concentrat care conține: 40% Fe_2SO_3 și 36% FeO, dacă la prelucrare se pierd 5 katom-g metal?

Rezolvare.

Lucrăm cu: $20\,000 \times 40/100 = 40/100 = 8000\text{kg } Fe_2O_3$

$$8000 \times 2 \times 56/160 = 5600\text{kg Fe}$$

și cu: $20\,000 \times 36/100 = 7200$ FeO

care conțin:

$$7\,200 \times 56/72 = 5\,600 \text{ kg Fe}$$

deci, total fier teoretic: 11 200 kg

practic, se obțin: $11\,200 - 5 \times 56 = 10\,840$ kg Fe

Exemplul 3. *(calcule cu ecuații chimice)* Reacționează:
x kg piatră de var cu 40% steril cu y l soluție HNO_3 $2n$. Reacția este totală și rezultă 112 l gaz. Se cere x și y.

Rezolvare.

$$CaCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

1/2 1 CO_2 provin din:

$$112 \times 100/22{,}4 \approx 500 \text{ g } CaCO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

adică:

$$500 \times 100/60 \approx 833 \text{ g piatră de var } 60\% \quad (x \approx 0{,}833 \text{ kg})$$

și din:

$$112 \times 2 \times 63/22{,}4 = 630 \text{ g } HNO_3$$

cu care se formează:

$$63 \times 2 \times v/1000 = 630; \quad \text{de unde:}$$

$$v = 5\,000 \text{ cm}^3 \text{ soluție } HNO_3\ 2n \quad (y = 5 \text{ l}).$$

Exemplul 4. *(calcule cu ecuații chimice)* Carbura de calciu obținută din var și cărbune se tratează cu apă. Acetilena rezultată se arde, iar CO_2 obținut se absoarbe într-o soluție NaOH. Se obțin 42,4 g sare neutră. Se cere consumul de var.

Rezolvare.

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO\uparrow$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$C_2H_2 + 5/2\ O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

$$2CO_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$42{,}4 \times 56/2 \times 106 = 11{,}2 \text{ g } CaO$$

3.3.2. *Calcule cu formule chimice. Exerciții propuse*

1. A. Ce cantități de C (în g) și de H (în l) se obțin la descompunerea termică a:

a) 100 g CH_4;
b) 140 g C_2H_4;
c) 520 g C_2H_2;
d) 15,6 g C_6H_6;
e) 0,5 mol C_2H_6;
f) 0,4 mol C_3H_8;
g) 0,1 kmol C_4H_{10};
h) 0,05 kmol C_5H_{12}.

B. Ce cantitate de sulf (în g și atom-g) se găsește în:

a) 480 g CuS;
b) 480 g Cu_2S;
c) 9,2 kg $CuFeS_2$;
d) 4,85 kg ZnS;
e) 1,5 mol FeS;
f) 0,5 mol FeS_2;
g) 0,02 kmol Fe_2S_3;
h) 0,4 kmol PbS.

Scanned with OKEN Scanner

C. Ce cantitate de metal (în g și atom-g) se găsește în:

a) 0,5 mol CaO;
b) 0,4 mol CaC_2;
c) 0,2 mol $CaCO_3$;
d) 0,1 mol $CaSO_4$;
e) 0,05 mol $CaCN_2$;
f) 1/10 kmol CuO;
g) 1/20 kmol Cu_2O;
h) 1/40 kmol CuS;
i) 1/50 kmol Cu_2S;
j) 1/100 kmol $CuSO_4$.

D. Ce cantitate de metal (în g și atom-g) se găsește în:

a) 1,44 kg FeO;
b) 3,2 kg Fe_2O_3;
c) 4,64 kg Fe_3O_4;
d) 4,8 kg FeS_2;
e) 5,4 kg Fe_2S_3;
f) 3,04 kg $Feso_4$.
g) 1 kg amestec de 80% FeS_2 și 20% FeS;
h) 0,5 kg amestec de 40% Cu_2S și 60% CuS;
j) 0,4 kg amestec de 50% FeO și 50% Fe_2O_3.

E. Ce cantitate de metal (g) se găsește în:

a) 4 kg carbid de 80% puritate;
b) 2 kg piatră vînătă cu 20% impurități;
c) 0,5 kg var de 60% puritate;
d) 1 kg magnezită cu 40% steril;
e) 0,4 kg pirită cu 60% steril.

F. Ce cantitate de metal (în g și atom-g) se obține la descompunerea termică a:

a) 0,2 mol azidă de radiu, $Ra(N_3)_2$;
b) 0,05 mol oxid de mercur, HgO;
c) 0,025 Kmol TiI_4, dacă $\eta = 80\%$;
d) 250 g $(NH_4)_2$ [Pt Cl_6], dacă se pierd 5% metal.

G. Ce cantitate de metal (în kg și katom-g) se poate obține din:

a) 200 kg bismutină cu 15% Bi_2S_3, dacă la rafinare se pierd 3% metal?
b) 0,5 t casiterită cu 20% SnO_2, dacă $\eta = 90\%$?
c) 600 kg blendă cu 20% ZnS, dacă la rafinare se pierd 1/200 katom-g metal?
d) 10 t galenă cu 40% PbS, dacă la rafinare se pierd 1/25 katom-g metal?
e) 2,5 t stibină cu 70% steril, dacă la rafinare se pierd 5% metal?
f) 1 t cromit cu 30% steril, dacă $\eta = 80\%$?

2. A. Analiza unui aliaj s-a exprimat sub forma:

a) 10 g $CuSO_4$; 6,6 g $Ni(NO_3)_2$; 4,17 g $ZnCl_2$;
b) 3,85 g Cr_2O_3; 4,75 g MnO_2; 5,25 g FeO;
c) 5 g $CuSO_4$; 2,88 g Fe_2O_3; 1,66 g TiO_2.

Se cere compoziția procentuală a aliajului.

Scanned with OKEN Scanner

B. Analiza unei probe de ferotitan, s-a exprimat sub forma:

5,428 g Fe_2O_3, 1,666 g TiO_2, 0,733 g CO_2.

Se cere compoziția procentuală a aliajului.

C. Analiza unei probe de bronz de aluminiu-magneziu, s-a exprimat sub forma:

7,75 g $CaCO_3$; 0,944 g Al_2O_3; 2,5 g $MgSO_4$.

Se cere compoziția procentuală a aliajului.

R. A. a) 50% Cu, 25% Ni, 25% Zn;
b) 30% Cr, 30% Mn, 40% Fe;
c) 40% Ca, 40% Fe, 20% Ti;

B. 76% Fe, 20% Ti, 4% C;

C. 80% Cu, 10%% Al, 10% Mg.

3. a) analiza unei probe de duraluminiu, s-a exprimat sub forma:

58,9 g $Al_2(SO_4)_3$; 0,37 g SiF_4, 1,175 g $Cu(NO_3)_2$, 0,396 g $MgCl_2$, 10,274 g$MnSO_4$.

Se cere compoziția procentuală a aliajului.

b) 0,8325 g probă de alamă, ce conține cupru, zinc și staniu, la analiză, a condus la:

0,6728 g CuCNS și 0,0423 g SnO_2.

Se cere compoziția procentuală a aliajului.

R. a) 92% Al, 1,5% Si, 4% Cu, 1% Mg, 1,5 %Mn.
b) 42,23% Cu, 53,77% Zn, 4% Sn.

4. a) ce cantitate de fer se găsește în 1 t magnetită cu 10% steril? În ce cantitate de minereu se găsește 1 t fier?

b) din 2,851 g strunjitură de fontă, după tratare corespunzătoare, se obțin 0,0824 g SiO_2. Se cere conținutul procentual de siliciu în fontă.

c) un furnal înalt se alimentează cu 1000 t minereu cu 69% Fe_3O_4. Cîte t fontă se obțin, știind că fonta conține 4% C și randamentul operației este 93% față de conținutul în fer?

d) se dă 1400 kg fontă cu 2% Si și 4% C. Se cer cantitățile de silice cu 10% steril și de cocs de 80% puritate, necesare în fabricație.

Scanned with OKEN Scanner

e) un concentrat de fier conține 80% Fe_2O_3, 10% SiO_2 și 10% alte impurități. Se cere conținutul procentual de fer și de siliciu în concentrat.

Ce cantitate de fontă cu 5% C se poate obține din ferul conținut în concentrat, dacă $\eta = 95\%$?
(Indicație — bază de calcul, 100 kg concentrat).

f) ce cantități de Fe_2O_3 și de SiO_2 conțin 200 kg minereu cu 7% Si și 56% Fe?

Ce cantitate de oțel cu 0,5% C se poate fabrica din fierul conținut în minereu? Ce cantitate de cocs de 90% se consumă?

R. a. 651,7 kg Fe; 1,53 t;
b) 1,35% Si;
c) 485 t fontă cu 4% C;
d) 66,6 kg silice 90% și 70 kg cocs 80%;
e) 4,67% Si, 56% Fe, 56 kg fontă.
f) 160 kg Fe_2O_3, 112,56 kg oțel, 30 kg SiO_2, 0,62 kg cocs;

5. a) principalul minereu de crom este cromitul, care conține $Cr_2O_3 \cdot FeO$.

Din 1 t cromit, au rezultat 240 kg ferocrom cu 65% Cr.
Se cere conținutul în impurități al cromitului.

b) din analiza unui mineral de cupru s-a obținut 2,1% Cu sub formă de calcopirită, $CuFeS_2$. Se cere conținutul de calcopirită în mineral. Cît cupru brut de 98% se poate obține din 10 t mineral, dacă $\eta = 95\%$?

c) un mineral polimetalic conține:

30% Zn, 18% Pb, 0,003% Ag, 1,5% Cu.

Metalele au g.d.o.: II. (Zn și Pb) și I. (Cu și Ag).
Să se exprime compoziția procentuală a mineralului, în sulfuri.

R. a) 66,5 steril;
b) 6,1 % calcopirită în mineral; 2038 kg cupru 98%;
c) 44,8% ZnS, 0,0034% Ag_2S;
20,8 %PbS, 1,9% Cu_2S.

6. Cîți atom gram de oxigen și cîți mol de hidrogen se obțin la descompunerea a 0,005 kmol apă, dacă se transformă numai 40% din apă.

R. 2 atom-g 0 și 2 mol H_2.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.3. *Calcule cu ecuații chimice. Exerciții propuse*

1. a) Al_4C_3 reacționează cu apa și CH_4 rezultat se descompune termic. H_2 obținut, se trece în NH_3, care se neutralizează cu H_2SO_4. Rezultă 1,32 g sare. Se cere consumul de Al_4C_3.

b) CH_4 se descompune termic iar C rezultat se trece în CO_2 care se absoarbe într-o soluție de NaOH. Se obțin 21,2 g sare neutră. Se cere consumul de CH_4.

c) CaC_2 obținută din CaO și C se tratează cu apă. C_2H_2 rezultată, se arde, iar CO_2 se absoarbe într-o soluție de NaOH. Se obțin 42,4 g sare neutră. Se cere consumul de CaO.

d) o probă de calcar de 80% puritate, se descompune termic și CaO rezultat se tratează cu apă. $Ca(OH)_2$ obținut se neutralizează cu H_2SO_4. Se obțin 27,2 g sare. Se cere consumul de calcar.

e) o probă de CH_4 se supune pirolizei și C_2H_4 obținută se tratează în vederea obținerii $C_2H_5—OH$. Alcoolul reacționează cu Na metalic și se degajă 44,8 l gaz. Se cere consumul de CH_4.

f) se fermentează o probă de glucoză și alcoolul obținut se trece în etilenă, care arde parțial la negru de fum. C rezultat reduce o probă de CuO și se obțin 12,8 g Cu. Se cere consumul de glucoză.

g) se arde un cărbune cu 40% steril, iar CO rezultat, se trece în HCOONa, iar acesta în HCOOH. Se obțin 18,4 g acid. Se cere consumul de cărbune.

h) se arde un cărbune cu 25% steril, iar CO obținut, se trece în CH_3OH și acesta în eter dimetilic. Se obțin 92 kg eter. Se cere consumul de cărbune.

i) se fabrică:

a) 112 kg CaO, prin descompunerea termică a unui calcar de 80% puritate;

b) 89,6 m^3CO_2, prin descompunerea termică a unei pietre de var cu 10% steril.

Se cere consumul de calcar, respectiv de piatră de var.

j) Se dă o probă de carbid de 80% puritate care se tratează cu apa.

a) C_2H_2 degajată se arde parțial și rezultă 2,4 kg negru de fum;

b) $Ca(OH)_2$ obținută se neutralizează cu H_2SO_4 și se obțin 43,6 kg sare.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere consumul de carbid.

R. a) 0,72 g Al_4C_3;
b) 4,48 l CH_4;
c) 11,2 g CaO;
d) 25 g calcar;
e) 179,2 l CH_4;
f) 9 g $C_6H_{12}O_6$;
g) 8 kg cărbune;
h) 64 kg cărbune;
i) *a*) 250 kg calcar;
b) 445 kg piatră de var;
j) în ambele cazuri, 8 kg carbid.

2. A. Reacționează 5 g amalgam de sodiu cu apa și soluția alcalină obținută, se neutralizează cu 15 g soluție H_2SO_4 9,8%. Se cere conținutul procentual de sodiu în amalgam.

B. Un amalgam cu 5% K, prin reacția cu apa, eliberează 1,12 l gaz. Se cere: a) consumul de amalgam; b) volumul soluției H_3PO_4 0,2 *n* care neutralizează soluția alcalină rezultată din reacția amalgamului cu apa.

C. 23 g amalgam de sodiu reacționează cu apa și deplasează 0,56 l gaz. Se cere: a) conținutul de sodiu în amalgam; b) volumul soluției H_2SO_4 0,1 *n* care neutralizează soluția alcalină rezultată din reacția amalgamului cu apa.

D. 78 g amalgam de potasiu reacționează cu apa și substanța alcalină rezultată, se neutralizează cu 3,15 g HNO_3. Se cere:
a) conținutul de potasiu în amalgam;
a) numărul de mol H_2O consumată.

R. A. 13,8% Na;
B. a) 78 g și b) $\sim$ 500 cm^3;
C. a) 5% Na și b) 500 cm^3;
D. a) 25% K și b) 1/20 mol H_2O.

3. A. Se dă 1 t blendă cu 20% steril. Se cere?
a) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar pentru prăjirea blendei;
b) volumul soluției de H_2SO_4 77% (cu $\rho \approx 1{,}7$ g/cm^3) obținută din SO_2 rezultat la prăjire.

B. Se fabrică x m^3 soluție H_2SO_4 70% (cu $\rho \approx 1{,}6$ g/cm^3), pornind de la gazele sulfuroase de la metalurgia sulfului. Se lucrează cu 10 t blendă cu 40% steril. Se cere x.

R. A. a) 1380 m^3 și b) 615 l.

4. a) se fabrică 400 kg carbid de 80% puritate, pornind de la x kg calcar de 80% puritate și de la y kg cărbune cu 25% steril. Se cere x și y.

Scanned with OKEN Scanner

b) reacționează x kg piatră de var cu 40 % steril cu y l soluție HNO_3 $2m$. Reacția este totală și rezultă 112 l gaz.

Se cere x și y.

c) se dă 0,5 kg calcar cu 40% steril. CaO rezultat la descompunere termică, se trec în x kg soluție $Ca(OH)_2$ 1% și CO_2 degajat este absorbit în y l soluție NaOH 0,1 m.

Se cere x și y.

R. a) $x = 625$ kg și $y = 240$ kg;
b) $x = 0{,}833$ kg și $y = 5$ l;
c) $x = 22{,}2$ kg și $y = 80$ l;

5. a) la o probă de zinc tehnic de 90% puritate, se adaugă 2 kg soluție H_2SO_4. Reacția este totală și rezultă 112 l H_2.

Se cere concentrația procentuală a soluției de acid și consumul de metal.

b) la o probă de cupru tehnic cu 20% impurități, se adaugă 200 g soluție H_2SO_4. Reacția este totală și rezultă 2,24 l gaz.

Se cere concentrația procentuală a soluției de acid și consumul de metal.

6. Se dă 1 m^3 apă ce conține 0,2 mol carbonat acid de calciu la litru. Carbonatul acid se precipită cu $Ca(OH)_2$ ce se obține pornind de la x kg calcar cu 20% steril.

Se cere x.

R. x = 25 kg calcar 80%.

7. Se dizolvă SO_2 în apă și se adaugă apă de brom, pînă la decolorare. Se adaugă clorură de bariu și se obțin 1,165 g precipitat. Se cere consumul de SO_2 (în g, în l și în mol).

R. 0,32 g, 0,005 mol, 0,0112 l.

8. La fabricarea sodei amoniacale, se obțin 2 t soluție ce conține 20% NH_4Cl, din care se valorifică NH_3 cu ajutorul $Ca(OH)_2$. Se cere: a) volumul NH_3 recuperat, dacă $\eta = 80\%$ și b) consumul de calcar cu 40% steril la obținerea $Ca(OH)_2$.

9. Se dă 5 kg țipirig de 90% puritate, care se tratează cu o soluție de $Ca(OH)_2$ 1%, iar NH_3 deplasat, se absoarbe în 10 l apă distilată. Se cere: a) concentrația procentuală a soluției de amoniac și b) masa soluției de $Ca(OH)_2$.

R. a) $c \approx 14{,}3\%$ și b) 310 kg.

Scanned with OKEN Scanner

10. Se descompun termic 0,02 kmol clorat de potasiu. Se cere:
a) cantitatea de oxigen obținut (în g, în l, în mol, în atom-g);
b) O_2 degajat, folosește în părți egale, la combustia unor volume egale de metan respectiv acetilenă; în care caz se obține un volum mai mare de gaze de ardere? (CO_2 și H_2O *vap.*).

R. a) 960 g, 672 l, 60 atom-g, 30mol;
b) în cazul metanului.

11. La arderea completă a unui amestec de carbon și de sulf, rezultă 440 g CO_2 și 224 l SO_2. Se cere: a) compoziția, în % greut., a amestecului dat și b) volumul de aer (cu 20% vol O_2) consumat.

R. a) ~27,27% C și ~72,73% S;
b) 2240 l aer.

3.4. Calcule cu amestecuri de substanțe și puritatea substanțelor

3.4.1. *Amestecuri de gaze*

3.4.1.1. **Rezolvarea problemelor cu amestecuri de gaze. Aplicații rezolvate.** La amestecurile de gaze, calculele se conduc, în general, în unități de volum (1 sau m^3), mai rar în moli și foarte rar în unități de masă.

Amestecurile gazoase echimoleculare conțin componenții în număr egal de moli, dar și în număr egal de litri (sau m^3); aceasta, pentru că 1 mol din orice gaz, în condiții normale, ocupă același volum (22,4 l, respectiv 22,4 m^3 pentru 1 kmol).

În calculele cu amestecuri de gaze, se lucrează de obicei la condiții normale, folosind în cele mai multe cazuri, legea lui Avogadro.

Sînt numeroase aplicații de calcul, în care nu este nevoie să se stabilească sisteme de ecuații matematice.

Exemplul 1.

Un amestec de 44,8 l hidrogen și dioxid de carbon consumă la ardere 56 l aer (cu 20% vol. O_2).

Se cere compoziția amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

O_2 consumat: $56 \times 20/100 = 11{,}2$ l

$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O\ vap.$$

din ecuație, volum H_2: 22,4 l
volum CO_2: $44{,}8 - 22{,}4 = 22{,}4$ l
} amestecul este echimolecular.

Exemplul 2.

Se aprinde un amestec de 100 l etilenă și 400 l oxigen. Să se arate dacă reacția este totală și se cere eompoziția aemstecului final.

Rezolvare.

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O\ vap.$$

din ecuație, 100 l C_2H_4 consumă numai 300 l O_2, deci reacția nu este totală. Compoziția amestecului final:

$$100\ l\ O_2,\ 200\ l\ CO_2,\ 200\ l\ H_2O\ vap.$$

Exemplul 3.

Se aprinde un amestec de 100 l oxigen cu x l metan. După condensarea apei și după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul amestecului scade la 20 l.

Se cere volumul x al metanului.

Rezolvare.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O\ vap.$$

volumul final de 20 l, reprezintă volumul oxigenului neconsumat: din ecuație, la 80 l O_2 consumat la ardere, în reacție intră $x = 40$ l CH_4.

Exemplul 4.

Se dă un amestec gazos alcătuit din:

$$11{,}2\ l\ CO,\ \ 2\ atom\text{-}g\ N,\ \ 0{,}5\ mol\ C_2H_4.$$

Se cere: a) compoziția amestecului (în % mol, în % volum, și în % masă);

b) masa moleculară medie, densitatea medie și densitatea în raport cu aerul a amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

a. lucrăm cu:

CO 0,5 mol, 11,2 l, 14 g;
N_2 1 mol, 22,4 l, 28 g;
C_2H_4 0,5 mol; 11,2 l; 14 g.

deoarece:

$$M_{CO} = M_{N_2} = M_{C_2H_4} = 28$$

în toate cazurile:

$$\text{b. } M_{medie} = \frac{M_{CO} \times 25 + M_{N_2} \times 50 + M_{C_2H_4} \times 25}{100} = 28$$

NOTA. 25,50 respectiv 25, reprezintă % vol.

$$\rho_{medie} = \frac{M_{medie} \text{ (în g)}}{V_{molar} \text{ (în l)}} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ g/l}$$

$$d_{aer} = \frac{M_{medie}}{M_{aer}} = \frac{28}{29} = 0,9$$

Cele mai multe aplicații cu amestecuri de gaze se rezolvă pe baza ecuațiilor reacțiilor și cu ajutorul unor sisteme simple de ecuații matematice.

Pentru rezolvare, este nevoie de tot atîtea date (în enunț), cîte componente are amestecul).

Exemplul 5.

Se cere compoziția unui amestec de 67,2 l metan și etilenă, știind că:

a) la ardere se consumă 179,2 l oxigen (sau 896 l aer, cu 20% vol. O_2);

b) din reacții rezultă 112 l dioxid de carbon (sau dioxidul de carbon rezultat din reacție se absoarbe în 1 l soluție KOH 10 molară).

Rezolvare.

a) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ *vap.*

$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ *vap.*

O_2 consumat: $896 \times 20/100 = 179,2$ l

notăm: x — l CH_4 și y — l C_2H_4

$$\text{și } \begin{cases} x + y = 67,2 \\ 2x + 3x = 179,2 \end{cases} \text{ de unde:}$$

$x = 22,4$ l CH_4 și $y = 44,8$ l C_2H_4

Scanned with OKEN Scanner

b) m KOH $= 56 \times 10 \times 1000/1000 = 560$ g
și din ecuația: $2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$
volum CO_2: $560 \times 22,4/2 \times 56 = 112$ l.
notăm: x — l CH_4 și y — l C_2H_4

$$\text{și} \begin{cases} x + y = 67,2 \\ x + 2y = 112 \text{ de unde:} \end{cases}$$

$$x = 22,4 \text{ l } CH_4 \text{ și } y = 44,8 \text{ l } C_2H_4$$

Exemplul 6.

Un amestec de 67,2 l metan, etilenă și acetilenă, consumă la ardere 42,5 mol aer (cu 20% vol. O_2), iar dioxidul de carbon rezultat se absoarbe în 1 l soluție NaOH 10 molară. Se cere compoziția amestecului.

Rezolvare.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \textit{ vap.}$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \textit{ vap.}$$

$$C_2H_2 + 5/2\ O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O \textit{ vap.}$$

volum O_2: $42,5 \times 22,4 \times 20/100 = 190,4$ l

$$m\text{NaOH} = 40 \times 10 \times 1000/1000 = 400 \text{ g}$$

și din ecuație: $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$,
volum CO_2: $400 \times 22,4/2 \times 40 = 112$ l.
notăm: x — l CH_4, y — l C_2H_4 și z — l C_2H_2

$$\text{și} \begin{cases} x + y + z = 67,2 \\ 2x + 3y + 3,5z = 190,4 \\ x + 2y + 2z = 112 \text{ de unde:} \end{cases}$$

$$\left.\begin{array}{l} x = 22,4 \text{ l } CH_4 \\ y = 22,4 \text{ l } C_2H_4 \\ z = 22,4 \text{ l } C_2H_4 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{amestecul} \\ \text{este} \\ \text{echimolecular.} \end{array}$$

Exemplul 7. Un amestec de metan și dioxid de sulf are densitatea față de oxigen egală cu 0,875. Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

Rezolvare.

conform legii lui Avogadro:

$$M_{meate} = M_{O_2} \times d_{O_2} = 32 \times 0,875 = 28$$

Scanned with OKEN Scanner

tot legea lui Avogadro stabilește că:

$$M_{medie} = \frac{M_{CH_4}\, x + M_{SO_2}\, y}{x + y} = \frac{16x + 64y}{100} = 28$$

în care x și y reprezintă proporția volumetrică a celor doi componenți ($x + y = 100$).
din sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ 0{,}16x + 0{,}64y = 28 \end{cases}$$

rezultă: x — 75% CH_4
y — 25% SO_2

Obs. La amestecurile de gaze ai căror componenți au aceeași masă moleculară (de ex. N_2 și CO cu $M = 28$ sau CO_2 și C_3H_8 cu $M = 44$), indiferent de proporția componenților, amestecurile au aceeași masă moleculară. Pentru rezolvarea acestui gen de probleme este nevoie de date în plus.

Exemplul 8.

Un amestec gazos conține 50% CH_4 și 50% C_2H_2. Se cere
a) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar combustiei 1 m^3 amestec;
b) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar combustiei 1 kg amestec;
c) compoziția (în % vol) a gazelor de ardere (CO_2 și H_2O *vap.*) rezultate la a combustia 1 m^3 amestec.

Rezolvare.

a) o cale de rezolvare:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \ vap.$$

$$C_2H_2 + 5/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O \ vap.$$

se lucrează cu cîte 0,5 m^3 CH_4 respectiv C_2H_2

aer pentru CH_4: $\frac{2 \times 22{,}4 \times 0{,}5}{22{,}4} \times \frac{100}{20} = 5 m^3$

și aer pentru C_2H_2: $\frac{2{,}5 \times 22{,}4 \times 0{,}5}{22{,}4} \times \frac{100}{20} = 6{,}25 m^3$

} total aer: $11{,}2 m^3$

o altă cale de rezolvare:
se lucrează cu $1000/22{,}4 \simeq 44{,}6$ mol amestec

Scanned with OKEN Scanner

pentru 0,5 mol CH_4 și 0,5 mol C_2H_2, conform ecuațiilor, se consumă:

$$0{,}5 \times 2 + 0{,}5 \times 2{,}5 = 2{,}25 \text{ mol } O_2$$

pentru 1000 l amestec, se consumă:

$$44{,}6 \times 2{,}25 \times 22{,}4 = 2248 \text{ l } O_2$$

și $2{,}248 \times 100/20 \approx 11{,}2$ m³ aer.

b) o cale de rezolvare:
compoziția în % vol. fiind: 50% CH_4 și 50% C_2H_2, pentru determinarea compoziției în % greut., considerăm 100 volume amestec și deci:

$$m\ CH_4 = 50 \times 16 = 700 \text{ g}$$

$$m\ C_2H_2 = 50 \times 26 = 1300 \text{ g}$$

(CH_4) $800 \times 100/(800 + 1300) \approx 38{,}1\%$ greut.
(C_2H_2) $1300 \times 100/(1300 + 800) \approx 61{,}9\%$ greut.
și mai departe lucrăm cu: 0,381 kg CH_4 și 0,619 kg C_2H_2
aer pentru CH_4 (din ecuații):

$$\frac{2 \times 22{,}4 \times 0{,}381}{16} \times \frac{100}{20} \approx 5{,}33 \text{m}^3$$

și aer pentru C_2H_2:

$$\frac{2{,}5 \times 22{,}4 \times 0{,}619}{26} \times \frac{100}{20} \approx 6{,}66 \text{m}^3$$

} total aer: $\sim 12 \text{m}^3$

o altă cale de rezolvare:

$$M_{medie} \text{ a amestecului: } 0{,}5 \times 16 + 0{,}5 \times 26 = 21$$

se lucrează cu: $1000/21 \approx 47{,}6$ mol amestec pentru 0,5 mol CH_4 și 0,5 mol C_2H_2 se consumă (v.p.a.):
2,25 mol O_2 și

$$47{,}6 \times 2{,}25 \times 22{,}4 \times \frac{100}{20} = 12\,000 \text{ l aer sau} \sim 12 \text{ m}^3 \text{ aer}$$

c) din ecuații:
1 mol CH_4 ... 1 mol CO_2 ... 2 mol H_2O *vap.*
1 mol C_2H_2 ... 2 mol CO_2 ... 1 mol H_2O *vap.*
deci: 50 % vol. CO_2 și 50% vol. H_2O *vap.*

Scanned with OKEN Scanner

3.4.1.2. Amestecuri de gaze. Exerciții propuse.

1. a) se cere compoziția unui amestec de 33 l oxid și dioxid de carbon, dacă la ardere se consumă 12,5 l aer (cu 20% vol. O_2).

b) se cere compoziția unui amestec de 50 l hidrogen și azot, dacă la ardere se consumă 75 l aer (cu 20% vol.O_2).

c) se cere compoziția unui amestec de 33,6 l metan și vapori de apă, dacă la ardere se consumă 224 l aer (cu 20% vol. O_2).

R. a) 5 l CO și 28 l CO_2;
b) 30 l H_2 și 20 l N_2;
c) 22,4 l CH_4 și 11,2 l H_2O *vap.*

2. a) se aprinde un amestec de 100 l metan și 100 l oxigen. Să se arate dacă reacția este totală. Se cere compoziția amestecului final.

b) se aprinde un amestec de 100 l acetilenă și 300 l oxigen. Să se arate că dacă reacția este totală. Se cere compoziția amestecului final.

R. a) nu, în exces 50 l CH_4;
50 l CH_4, 50 l CO_2, 100 l H_2O *vap.*
b) nu, în exces 50 l O_2;
50 l O_2, 200 l CO_2, 100 l H_2O *vap.*

3. a) la arderea unui amestec de 120 l metan și hidrogen se consumă 180 l oxigen. Se cere compoziția amestecului.

b) la arderea unui amestec de 16,8 l acetilenă și hidrogen se consumă 19,6 l oxigen. Se cere compoziția amestecului.

c) la arderea unui amestec de 33,6 l metan și acetilenă se consumă 72,8 l oxigen. Se cere compoziția amestecului.

R. a) 80 l CH_4 și 40 l H_2;
b) 5,6 l C_2H_2 și 11,2 l H_2;
c) 22,4 l CH_4 și 11,2 l C_2H_2.

d) se cere compoziția unui amestec de 240 l metan și acetilenă, dacă la arderea se consumă 540 l oxigen (sau 2700 l aer cu 20% vol.O_2).

e) se cere compoziția unui amestec de 100 l oxid de carbon și metan, dacă la ardere se consumă 110 l oxigen (sau 550 l aer cu 20 % vol. O_2).

f) se cere compoziția unui amestec de 60 l acetilenă și hidrogen, dacă la ardere se consumă 120 l oxigen (sau 600 l aer cu 20% vol. O_2).

g) se cere compoziția unui amestec de 120 l etilenă și etan, dacă la ardere se consumă 395 l oxigen (sau 1975 l aer cu 20% vol. O_2).

Scanned with OKEN Scanner

R. a) 120 l CH_4 și 120 l C_2H_2 amestec echimolecular.
e) 60 l CO și 40 l CH_4;
f) 40 l C_2H_2 și 20 l H_2;
g) 50 l C_2H_4 și 70 l C_2H_6.

4. Se cere compoziția unui amestec de:

a) 112 m^3 metan și acetilenă, dacă din reacții rezultă 200 m^3 dioxid de carbon.

b) 28 l acetilenă și propan, dacă din reacții rezultă 61,6 l dioxid de carbon.

c) 33,6 l metan și etan, dacă din reacții rezultă 44,8 l dioxid de carbon.

R. a) 24 m^3 CH_4 și 88 m^3 C_2H_2;
b) 22,4 l C_2H_2 și 5,6 l C_3H_8;
c) 22,4 l CH_4 și 11,2 l C_2H_6.

5. a) la arderea unui amestec de metan și oxid de carbon, se consumă 61,6 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 11,2 l dioxid de carbon.

b) la arderea unui amestec de hidrogen și etan, se consumă 210l aer (cu 20% vol O_2) și rezultă 22,4 l dioxid de carbon.

c) la arderea unui amestec de acetilenă și etilenă, se consumă 616 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 89,6 l dioxid de carbon Se cere compoziția amestecului.

R. a) 4,48 l CH_4 și 6,72 l CO;
b) 5,6 l H_2 și 11,2 l C_2H_6;
c) 22,4 l C_2H_2 și 22,4 l C_2H_4 amestec echimolecular.

6. a) se aprinde un amestec de 20 l oxigen și x l etilenă. După condensarea apei și după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul amestecului ajunge la 2 litri. Se cere x.

b) se aprinde un amestec de 33,6 l oxigen și y l acetilenă. După condensarea apei și după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul amestecului ajunge la 5,6 l. Se cere y.

c) se aprinde un amestec de 89,6 l oxigen și z l etan. După condensarea apei și după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul amestecului ajunge la 11,2 l. Se cere z.

R. a) $x = 6$; l C_2H_4; b) $y = 11,2$ l C_2H_2; c) $z = 22,4$ l etan.

7) a. 16,8 l amestec de acetilenă și etilenă arde complet în 224 l aer (cu 20% vol. O_2). Apa fiind condensată, după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul amestecului scade de la 212,8 l la 179,2 l.

Scanned with OKEN Scanner

b) 33,6 l amestec de oxid de carbon și hidrogen, arde complet în 112 l aer (cu 20% vol. O_2). Apa fiind condensată, după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul amestecului scade de la 28 l la 5,6 l.

c) 20 l amestec de metan și etan, arde complet în 310 l aer (cu 20% vol. O_2). Apa fiind condensată, după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul amestecului scade de la 40 l la 16 l. Se cere compoziția amestecului (eventual, pe două căi).

R. a) 11,2 l C_2H_2 și 5,6 l C_2H_4;
b) 22,4 l CO și 11,2 l H_2;
c) 16 l CH_4 și 4 l C_2H_6.

8. Se cere compoziția unui amestec de:

a) oxid de carbon și etilenă, dacă:
la ardere se consumă 728 l aer (cu 20% vol. O_2);
CO_2 format reacționează cu 200 g NaOH (se formează o sare acidă)

b) acetilenă și hidrogen, dacă:
la ardere se consumă 329 l aer (cu 20% vol. O_2);
CO_2 format reacționează cu 112 g KOH (se formează o sare acidă)

c) metan și etan, dacă:
la ardere se consumă 616 l aer (cu 20% vol. O_2);
CO_2 format reacționează cu 240 g NaOH (se formează o sare neutră).

d) acetilenă și etilenă, dacă:
la ardere se consumă 616 l aer (cu 20% vol. O_2);
CO_2 format reacționează cu 448 g KOH (se formează o sare neutră)

R. a) 22,4 l CO și 44,8 l C_2H_4;
b) 22,4 l C_2H_2 și 44,8 l H_2;
c) 22,4 l CH_4 și 22,4 l C_2H_6 amestec echimolecular;
d) 22,4 l C_2H_2 și 22,4 l C_2H_4 amestec echimolecular.

9. a) 39,2 l amestec de oxid de carbon, metan și dioxid de carbon consumă la ardere 126 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 16,8 l dioxid de carbon.

b) 39,2 l amestec de metan, acetilenă și vapori de apă consumă la ardere 196 l aer (cu 20% vol. O_2) și recultă 28 l dioxid de carbon.

c) 67,2 l amestec de metan, etilenă și dioxid de carbon, consumă la ardere 44,8 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 5,6 l dioxid de carbon.

d) 39,2 l amestec de etilenă, etan și dioxid de carbon consumă la ardere 255 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 33,6 l dioxid de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

e) 39,2 l amestec de hidrogen, acetilenă și azot consumă la ardere 808 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 33,6 l vapori de apă. Se cere compoziția amestecului.

R. a) 5,6 l CO, 11,2 l CH_4 și 22,4 l CO_2;
b) 5,6 l CH_4, 11,2 l C_2H_2 și 22,4 l H_2O vap.;
c) 11,2 l CH_4, 22,4 l C_2H_4 și 33,6 l CO_2;
d) 5,6 l C_2H_4, 11,2 l C_2H_6 și 22,4 l CO_2;
e) 11,2 l H_2, 22,4 l C_2H_2 și 5,6 l N_2.

10. Un amestec de 67,2 l hidrogen, oxid de carbon și dioxid de carbon, consumă la ardere 84 l aer (cu 20% vol. O_2). Apa rezultată din ardere reacționează cu 28 g oxid de calciu Se cere compoziția amestecului.

R. H_2 — 11,2 l, CO—22,4 l, CO_2 — 33,6 l.

11. a). 13,44 l amestec de oxid de carbon, azot și etilenă consumă la ardere 78,4 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 13,44 l dioxid de carbon. Se cere compoziția amestecului (în % vol., în % mol și în % masă-discuție).

b) 67,2 l amestec de metan, etilenă și vapori de apă consumă la ardere 448 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 2,5 mol dioxid de carbon. Se cere compoziția amestecului.

R. a) cîte 0,2 mol și cîte 33,33% din fiecare amestec echimolecular;
b) 11,2 l CH_4, 22,4 l C_2H_4 și 33,56 l H_2O *vap.*

c) 39,2 l amestec de metan, acetilenă și azot consumă la ardere 16,25 mol aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 400 cm^3 soluție KOH 5 m (se obține o sare acidă).

d) 33,6 l amestec de metan, acetilenă și vapori de apă consumă la ardere 196 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 250 cm^3 soluție KOH 10 *m*.

e) 16,8 l amestec de etilenă, hidrogen și azot consumă la ardere 56 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 100 cm^3 soluție NaOH 5 *m*. Se cere compoziția amestecului.

R. c) 22,4 l CH_4, 11,2 l C_2H_2 și 5,6 l N_2;
d) 5,6 l CH_4, 11,2 l C_2H_2 și 16,8 l H_2O vap.;
e) 2,8 l C_2H_4, 5,6 l H_2 și 8,4 l N_2.

12. a) un amestec de oxid de carbon și metan, consumă la ardere 700 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 5 l soluție KOH 2*m*.

Scanned with OKEN Scanner

b) un amestec de metan și etilenă, consumă la ardere 17,5 mol aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 400 cm^3 soluție NaOH 10 *m*.

R. a) 5,6 l CO și 5,6 l CH_4 amestec echimolecular;
b) 22,4 l CH_4 și 11,2 l C_2H_4.

c) un amestec de oxid de carbon și metan consumă la ardere 1825 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 37 kg soluție $Ca(OH)_2$ 2%.

d) un amestec de oxid de carbon și hidrogen consumă la ardere 560 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 3 l soluție NaOH 5 *m*.

e) un amestec de metan și acetilenă consumă la ardere 196 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 format, se absoarbe în 9,25 l g soluție $Ca(OH)_2$ 1%. Se cere compoziția amestecului (în mol).

R. c) 2,5 mol CO și 7,5 mol CH_4;
d) 7,5 mol CO și 2,5 mol H_2;
e) 0,25 mol CH_4 și 0,5 mol C_2H_2.

13. *x* l acetilenă arde complet în 336 l aer (cu 20% vol. O_2 și 80% vol. N_2). După condensarea apei, volumul ajunge la 324,8 l, iar după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul scade la 280 l. Se cere volumul *x* al acetilenei și compoziția amestecului gazos final.

R. $x = 22{,}4$ l C_2H_2; 11,2 l O_2 și 268,8 l N_2.

14. Un amestec de 8,96 m^3 oxid și dioxid de carbon, se barbotează în 400 kg soluție NaOH 4%. După separarea dioxidului de carbon, soluția rămasă la volum constant — are $c = 2\%$ în raport cu NaOH.

Se cere:

a) compoziția amestecului;

b) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului.

R. a) 2,24 m^3 CO_2 și 6,72 m^3 CO;
b) $M_{medie} = 32$, $\rho_{medie} = 1{,}4$ g/l, $d_{aer} \approx 1{,}1$

15. Un amestec de oxid și dioxid de carbon, se barbotează într-o soluție KOH 10 *m*. La trecerea amestecului prin soluția de KOH, se consumă 60 cm^3 soluție.

Dacă, același amestec se arde și apoi se trece prin soluția de KOH, se consumă 100 cm^3 soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

a) compoziția amestecului;

b) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului.

R. a) 4,48 l CO și 6,72 l CO_2;

b) $M = 28{,}8$, $\rho_{medie} = 1{,}3$ g/l, d_{aer} 1.

16. Se dă un amestec de 403,2 m^3 amestec de oxid de carbon, dioxid de carbon și dioxid de sulf. La trecerea amestecului printr-o soluție NaOH 20% se formează carbonat de sodiu și sulfit acid de sodiu. Știind că pentru absorbția dioxidului de carbon și a dioxidului de sulf se consumă 4400 kg soluție NaOH 20% și că la 2 mol dioxid de carbon se găsesc 1,5 mol bioxid de sulf, se cere compoziția amestecului.

R. CO — 4 kmol, CO_2 — 8 kmol și SO_2 — 6 kmol,.

17. Se dă un amestec de dioxid de sulf și dioxid de carbon aflate în raportul de masă:

$$SO_2 : CO_2 = 1{,}6 : 3{,}3$$

care se absoarbe în 250 cm^3 soluție NaOH 8*m* (cu formare de săruri acide).

Se cere compoziția amestecului.

R. 0,5 mol SO_2 și 1,5 mol CO_2.

18. Se dă un amestec de gaze A, B și C cu densitatea față de aer: 0,069, 0,965 respectiv 1,517. Gazele B și C conțin carbon și oxigen, iar volumul amestecului este de 112 m^3. La trecerea amestecului printr-o soluție $Ca(OH)_2$ 1% se formează 200 kg precipitat.

Dacă însă, amestecul se arde și apoi se trece prin soluția de $Ca(OH)_2$ se formează 400 kg precipitat.

Se cere:

a) masele moleculare și formulele gazelor A, B, și C;

b) compoziția amestecului,

R. a) $M = 2(H_2)$, $M = 28(CO)$ și $M = 44(CO_2)$;

b) 2 kmol CO_2, 2 kmol CO și 1 kmol H_2,

19. Un amestec de metan, etan și propan consumă la ardere 12 m^3 aer (cu 20% vol. O_2).

Metanul și propanul se găsesc în raportul molar:

$$CH_4 : C_3H_8 = 1 : 3$$

Scanned with OKEN Scanner

Dioxidul de carbon format, se absoarbe în 12,5 l soluție NaOH 10 *m*.
Se cere compoziția amestecului și raportul molar al componentelor.

R. 0,1 mol CH_4, 0,2 mol C_2H_6 și 0,3 mol C_3H_8;

$CH_4 : C_2H_6 : C_3H_8 = 1 : 2 : 3$.

20. Un amestec gazos de AsH_3 și SbH_3 consumă la ardere 50,4 l aer (cu 20% vol. O_2). Cele două hidruri se găsesc în raportul de masă:

$$AsH_3 : SbH_3 = 1,56 : 1,25.$$

Se cere compoziția amestecului.

R. 0,2 mol AsH_3 și 0,1 mol SbH_3.

21. 13,44 l amestec de etan, etilenă și acetilenă consumă la ardere 190,2 l aer (cu 20% vol. O_2). Acetilena reprezintă suma celorlalți doi componenți. După răcire, cei 26,88 l dioxid de carbon format se absorb în 0,5 l soluție NaOH.
Se cere:

a) compoziția amestecului;
b) molaritatea soluției de NaOH.

R. a) 0,1 mol C_2H_6, 0,2 mol C_2H_4 și 0,3 mol C_2H_2;
b) $m = 4,8$.

22. La 130 l amestec de hidrogen, propan și oxid de carbon se adaugă 400 l oxigen și se aprinde. După răcire (condensarea apei), volumul amestecului gazos scade la 240 l, iar după trecerea printr-o soluție alcalină, volumul scade la 20 l.
Se cere:

a) compoziția amestecului;
b) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului.

R. a) H_2 — 50 l, C_3H_8 — 70 l și CO — 10 l;
b) $M = 26,7$, $\rho \approx 1,1$ g/l și $d_{aer} \approx 0,8$.

23. Se arde cărbune în exces de aer și rezultă 560 m^3 amestec de oxigen, azot, oxid de carbon și dioxid de carbon. Raportul volumetric $O_2 : N_2$ este de 1 : 4 După separarea CO_2, amestecul rămas ocupă un volum de 470,4 m^3. La arderea amestecului rămas, unul din gaze se absoarbe în 4 000 l soluție NaOH 5 *m*.
Se cere compoziția amestecului.

R. 4 kmol CO_2, 1 kmol CO, 16 kmol N_2 și 4 kmol O_2.

Scanned with OKEN Scanner

24. Se dă 84 l amestec de oxid de carbon, metan, dioxid de carbon și azot. Pentru combustia amestecului, se consumă 126 l aer (cu 20% vol. O_2) și rezultă 16,8 l CO_2.

După condensarea apei și după absorbția CO_2 total (cel din amestec și cel din reacții) în 350 cm^3 soluție KOH 10 *m*, volumul amestecului se reduce la 53,33% din volumul inițial. Se cere compoziția amestecului și raportul molar al componenților.

R. 0,25 mol CO; 1 mol CO_2; 0,5 mol CH_4; 2 mol N_2.
$CO : CH_4 : CO_2 : N_2 = 1 : 2 : 4 : 8$.

25. Se dă 392 l amestec A de metan, etilenă și acetilenă, la arderea căruia se consumă 5 040 l aer (cu 20% vol. O_2). Etilena și acetilena se găsesc în raportul molar: $C_2H_4 : C_2H_2 = 1 : 2$.

CO_2 rezultat se absoarbe în 10 l soluție S ce conține un amestec B de NaOH și KOH (soluția S are molaritatea 0,5 în raport cu NaOH și 6 în raport cu KOH).

Se cere:

a) compoziția în % mol a amestecului A;
b) compoziția în % mol a amestecului B;
c) cantitățile de CO_2 absoarbe în fiecare din cei doi hidroxizi;
d) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului A.

R. a) 2,5 mol CH_4; 5 mol C_2H_4; 10 mol C_2H_2;
b) 5 mol NaOH și 60 mol KOH;
c) 56 l în NaOH și 672 l în KOH;
d) $M = 25$, $\rho \approx 1{,}1$ g/l, $d_{aer} \approx 0{,}86$.

26. Se dă 179,2 l amestec de dioxid de carbon, oxid de carbon, metan și azot. La trecerea amestecului printr-o soluție NaOH 2 *m*, volumul inițial scade la 134,4 l (se formează o sare acidă). Sub acțiunea unei scîntei electrice și cu un consum de 560 l aer (cu 20% vol. O_2), amestecul rămas ajunge la 44,8 l.

Se cere:

a) volumul soluției de NaOH;
b) compoziția în % mol a amestecului;
c) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului.

R. a) 1000 cm^3 soluție NaOH 2*m*;
b) cîte 2 mol din fiecare — amestec echimolecular;
c) $M = 29$, $\rho \approx 1{,}29$ g/l, $d_{aer} \approx 1$.

27. Se dă 26,88 l amestec de oxid de carbon, hidrogen și dioxid de carbon, care la ardere consumă 44,8 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 total

Scanned with OKEN Scanner

(cel din amestec și din reacții) se absoarbe în 4 l soluție NaOH 0,5 *m*. CO_2 reprezintă 1/2 din suma celorlalți doi componenți.

Se cere:

a) compoziția amestecului;

b) consumul de NaOH (în mol);

c) molaritatea soluției de NaOH — la volum constant — după absorbția CO_2.

R. a) câte 0,4 mol din fiecare — amestec echimolecular;
b) 1,6 mol NaOH;
c) $m = 0,1$.

28. Se cere: compoziția amestecului (în % vol, în % mol și % masă); M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestului ce conține:

a) 0,5 mol CO_2, 33,6 l CO; 5 atom-g N; 7 g H_2;

b) 5,6 l CH_4, 0,5 mol C_2H_6; 28 g C_2H_4; 0,002 kmol C_2H_2;

c) 2 atom-g N; 16 g CH_4; 22,4 l SO_2; 1 mol CO_2.

R. a)

	% vol. și % mol	% masă
CO_2	6,25	15,60
CO	18,75	29,78
N_2	31,25	49,65
H_2	43,75	4,98

$M \approx 17,6$, $\rho \approx 0,78$ g/l, $d_{aer} \approx 0,6$.

29. Un amestec de oxid de carbon, etilenă și azot consumă la ardere 364 l aer (cu 20% vol. O_2). CO_2 rezultat, reacționează cu 280 g KOH (se formează o sare neutră). Azotul reprezintă 1/2 din volumul amestecului.

Se cere:

a) compoziția amestecului (în % vol., % mol și % masă);

b) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului.

R. a) în toate modurile:
16,66% CO, 33,34% C_2H_4, 50 % N_2;
b) $M = 28$, $\rho = 1,25$ g/l, $d_{aer} = 0,9$.

30. Se arde — în condiții normale — un amestec de 13,44 l metan, etan și propan. La 1 mol propan, amestecul conține 2 mol etan și 3 mol metan.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

a) compoziția (în % vol.) a amestecului;

b) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) consumat la combustia amestecului.

R. a) 0,3 mol CH_4 (50%); 0,2 mol C_2H_6 (33%); 0,1 mol C_3H_8 (17%).

b) 201,6 l aer.

31. a) un amestec de metan și de etan are $d_{H_2} = 9{,}75$. Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

R. 75% CH_4 și 25% C_2H_6

b) un amestec de oxigen și de dioxid de sulf, are $d_{H_2} = 24$. Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

R. 50% O_2 și 50% SO_2.

c) un amestec de metan, oxigen și dioxid de sulf (în condiții în care nu reacționează între ele) are $d_{H_2} = 16$. Componenții amestecului se găsesc în raportul molar:

$$CH_4 : O_2 : SO_2 = 2 : 2 : 1.$$

Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

R. 40% CH_4, 40% O_2, 20% SO_2.

d) Un amestec de metan, etan și propan are $d_{H_2} = 12{,}75$. Componenții amestecului se găsesc în raportul de masă:

$$CH_4 : C_2H_6 : C_3H_8 = 8 : 9 : 8{,}8$$

Se cere compoziția, în % vol., a amestecului.

R. 50% CH_4, 30% C_2H_6, 20% C_3H_8.

32. Un amestec gazos conține:

40% vol. CO și 60% H_2.

Se cere:

a) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar combustiei 1 m^3 amestec;

b) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar combustiei 1 kg amestec;

c) compoziția, în % vol., a gazelor de ardere (CO_2 și H_2O *vap.*) rezultate la p.a.

R. a) 2,5 m^3 aer; b) 4,5 m^3 aer; c) 40% vol. CO_2 și 60% vol. H_2O *vap.*

Scanned with OKEN Scanner

33. Un amestec de 20% vol. C_3H_8 și 80% vol. C_4H_{10}, arde cu formare de CO_2 și H_2O *vap.*

Se cere:

a) volumul de aer (cu 21% vol. O_2) necesar arderii 1 m^3 amestec;
b) volumul de aer (cu 21% vol. O_2) necesar arderii 1 kg amestec;
c) compoziția, în % vol., a gazelor de ardere (CO_2 și H_2O *vap.*)

R. a) 29,5 m^3 aer; b) 11,9 m^3 aer; c) 44,2% vol. CO_2 și 55,8% vol. H_2O *vap.*

34. Se cere compoziția unui amestec gazos de:

a) propan și pentan, care la ardere consumă 400 mol aer (cu 20% vol. O_2) și în care raportul molar al componenților este propan: pentan = 8:5.

b) acetilenă și etilenă, care la ardere consumă 152,5 mol aer (cu 20% vol. O_2) și în care raportul molar al componenților este acetilenă: etenă = 5:6.

c) metan și etan, care la ardere consumă 162,5 mol aer (cu 20% vol. O_2) și în care raportul molar al componenților este metan: etan = = 4:7.

R. a) 8 mol C_3H_8 și 5 mol C_5H_{12};
b) 5 mol C_2H_2 și 6 mol C_2H_4;
c) 4 mol CH_4 și 7 mol C_2H_6.

35. Se cere compoziția unui amestec gazos de:

a) CH_4, C_2H_6 și C_3H_8, în care, la 1 mol C_3H_8, amestecul conține 2 mol C_2H_6 și 3 mol CH_4.

Se cere și consumul de aer (cu 20% vol. O_2) la arderea amestecului, al cărui volum este de 13,44 l.

b) H_2, CO și CH_4, în care, la 2 mol H_2, amestecul conține 3 mol CO și 4 mol CH_4.

Se cere și consumul de aer (cu 20% vol. O_2) la arderea amestecului, al cărui volum este de 20,16 l.

c) C_2H_2, C_2H_4 și CH_4, în care, la 1 volum de C_2H_2, amestecul conține 3 mol C_2H_4 și 5 mol CH_4.

Se cere și consumul de aer (cu 20% vol. O_2) la arderea amestecului, al cărui volum este de 20,16 l.

R. a) 0,3 mol CH_4
0,2 mol C_2H_6
0,1 mol C_3H_8
201,6 l

b) 0,2 mol H_2
0,3 mol CO
0,4 mol CH_4
117,6 l

c) 0,1 mol C_2H_2
0,3 mol C_2H_4
0.5 mol CH_4
240,76 l

Scanned with OKEN Scanner

36. A. La combustia a 148 g amestec de C_2H_6 și C_3H_8, rezultă 440 g CO_2. Se cere compoziția amestecului.

B. La arderea unui amestec de CH_4 și C_2H_4, rezultă 308 g și CO_2 și 224 l H_2O vap. Se cere compoziția amestecului.

C. Se cere compoziția unui amestec de CO și H_2, știind că:

a) masa amestecului este de 66 g și la ardere se consumă 17,5 mol aer (cu 20% vol. O_2);

b) componenții se găsesc în raportul de masă:

$$CO : H_2 = 5,6 : 1$$

și la arderea amestecului rezultă 88 g CO_2 .

R. A. cîte 2 mol — amestec echimolecular;
B. 3 mol CH_4 și 2 mol C_2H_4;
C. în ambele cazuri 2 mol CO și 5 mol H_2.

37. La electroliza unei cantități de apă acidulată, se obțin 75 cm^3 amestec de H_2 și O_2.

Se cere:

a) compoziția — în % vol. — a amestecului;

b) să se generalizeze și să se rezolve algebric;

c) compoziția, în % masă, a amestecului.

R. a) și b) H_2 — 66,67% vol și O_2 — 33,33% vol.
c) H_2 — 11,11% g și O_2 — 88,89 % g.

38. a) un amestec de metan și de propan, consumă la ardere 2 240 l aer (cu 20% vol. O_2). Prin disociere termică, amestecul eliberează 403,2 l hidrogen. Se cere compoziția amestecului.

R. 5 mol CH_4 și 2 mol C_3H_8.

3.4.2. *Amestecuri de solide și lichide*

3.4.2.1. Cu privire la rezolvarea problemelor cu amestecuri de solide și lichide. Aplicații rezolvate.

a. Despre raportul molar și raportul de masă al componenților amestecurilor.

Scanned with OKEN Scanner

1. *Amestecuri echimoleculare*

Exemplul 1.

Să presupunem că un amestec conține 20 g NaOH și 28 g KOH. Să se exprime raportul molar și raportul de masă al componenților.

Rezolvare.

raportul molar:

$$NaOH : KOH = 20/40 : 28/56 = 1 : 1$$

raportul de masă:

$$NaOH : KOH = 20 : 28 = 5 : 7$$

Trecerea de la raportul de masă la raportul molar:

$$NaOH : KOH = 5/40 : 7/56 = 1 : 1$$

și de la raportul molar la raportul de masă:

$$NaOH : KOH = 1 \times 40 : 1 \times 56 = 5 : 7$$

NOTA. La amestecurile echimoleculare (la care raportul de masă al componenților este egal cu raportul maselor lor moleculare), raportul molar este întotdeauna 1:1 (la amestecuri binare) sau 1:1:1. (la amestecuri ternare) etc.

2. *Amestecuri oarecare de substanțe cu aceeași masă moleculară.*

Exemplul 2.

Se cere compoziția unui amestec care conține:

2.1. 80 g $CuSO_4$ și 160 g Cu_2S;
2.2. 80 g $CuSO_4$, 40 g Fe_2O_3 și 20 g Cu_2S.

Rezolvare.

2.1. raport molar:

$$CuSO_4 : Cu_2S = 80/160 : 160/160 = 1 : 2$$

raport masă:

$$CuSO_4 : Cu_2S = 80 : 160 = 1 : 2$$

Rezolvare.

2.2. raport molar:

$$CuSO_4 : Fe_2O_3 : Cu_2S = 80/160 : 40/160 : 20/160 = 4 : 2 : 1$$

raport masă:

$$CuSO_4 : Fe_2O_3 : Cu_2S = 80 : 40 : 20 = 4 : 2 : 1$$

NOTA. La amestecurile care conțin componenți cu aceeași masă moleculară, raportul molar este identic cu raportul de masă.

Scanned with OKEN Scanner

3. *Amestecuri oarecare*

Exemplul 3.

Să presupunem că un amestec conține:
3.1. 50 g $CaCO_3$ și 50 g $MgCO_3$;
3.2. 50 g $CaCO_3$ și 321 g $MgCO_3$.

Rezolvare.

3.1. raport molar:

$$CaCO_3 : MgCO_3 = 50/100 : 50/84 = 0{,}5 : 0{,}595$$

raport de masă:

$$CaCO_3 : MgCO_3 = 50 : 50 = 1 : 1$$

NOTA. La amestecurile care conțin cantități egale de componenți, raportul de masă este 1:1 (respectiv 1:1:1 etc).

Rezolvare.

3.2. raport molar:

$$CaCO_3 : MgCO_3 = 50/100 : 21/84 = 2 : 1$$

raport de masă:

$$CaCO_3 : MgCO_3 = 50 : 21.$$

b. Despre punerea în ecuație a datelor, în vederea rezolvării problemelor cu amestecuri.

1. *Amestecuri echimoleculare*

La amestecurile echimoleculare binare, sînt necesare două date, una din ele fiind condiția de echimolaritate.

Exemplul 4.

Se cere compoziția unui amestec de 52 g carbură de calciu și carbură de aluminiu. Se cere și compoziria amestecului de gaze rezultat la reacția carburilor cu apa.

Rezolvare.

notăm: x — masa CaC_2 și y — masa Al_4C_3

$$\text{și} \begin{cases} x + y = 52 \\ x : y = 64 : 144 \end{cases}$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde:

$$x = 16 \text{ g } CaC_2 \text{ (1/4 mol) și } y = 36 \text{ g } Al_4C_3 \text{ (1/4 mol)}$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

din ecuații:

$$C_2H_2 \ldots 1/4 \text{ mol} \ldots 5{,}6 \text{ l}$$
$$CH_4 \ldots 3/4 \text{ mol} \ldots 16{,}8 \text{ l}$$

La amestecurile echimoleculare care conțin componenți cu aceeași masă moleculară, componenții se găsesc în cantități egale.

Exemplul 5.

Se cere compoziția unui amestec echimolecular de $CuSO_4$ și Cu_2S, cu masa de 40 g.

Rezolvare.

notăm: x — masa $CuSO_4$ și y = masa Cu_2S

$$\text{și } \begin{cases} x + y = 40 \\ x : y = 160 : 160 = 1 : 1 \end{cases}$$

de unde:

$$x = 20 \text{ g } CuSO_4 \text{ și } y = 20 \text{ g } Cu_2S$$

La amestecurile echimoleculare cu mai mult de doi componenți apar date în plus, din condiția de echimolaritate.

Exemplul 6.

Se cere compoziția unui aliaj echimolecular de 14,4 g magneziu-fier-cupru.

Rezolvare.

notăm:: x — masa Mg, y — masa Fe și z — masa Cu

$$\text{și } \begin{cases} x + y + z = 14{,}4 \\ x : y = 24 : 56 = 3 : 7 \\ x : z = 24 : 64 = 3 : 8 \\ y : z = 56 : 64 = 7 : 8 \end{cases}$$

de unde:

$$x = 2{,}4 \text{ g Mg}, \quad y = 5{,}6 \text{ g Fe}, \quad z = 6{,}4 \text{ g Cu}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Un alt mod de rezolvare:

$$\frac{x}{24} = \frac{y}{56} = \frac{z}{64} \quad \text{și} \quad \frac{y + y + z}{144} = \frac{14,4}{144} = 0,1$$

adică, fiecărui metal component îi revine 0,1 atom-g (2,4 g Mg; 5,6 g Fe; 6,4 g Cu).

Un caz particular îl constituie problemele în care, printre date figurează raportul de masă al componenților.

Exemplul 7.

Se cere compoziția unui amestec echimolecular de 30 g carbonați de calciu, de magneziu și de fier.

Raportul de masă al componenților este:

$$CaCO_3 : MgCO_3 : FeCO_3 = 50 : 42 : 58$$

Rezolvare.

verificăm echimolecularitatea amestecului:

$$CaCO_3 : MgCO_3 : FeCO_3 = 50/100 : 42/84 : 58/116 = 1 : 1 : 1$$

notăm: x — masa $CaCO_3$, y — masa $MgCO_3$ și z = masa $FeCO_3$

$$\text{și} \begin{cases} 100x + 84y + 116z = 30 \\ x : y = 100 : 84 = 25 : 21 \\ x : z = 100 : 116 = 25 : 29 \\ y : z = 84 : 116 = 21 : 29 \end{cases}$$

de unde:

$x = 0,1$ mol $CaCO_3$ (10 g)

$y = 0,1$ mol $MgCO_3$ (8,4 g)

$z = 0,1$ mol $FeCO_3$ (11,6)g

NOTĂ. 100 x reprezintă masa $CaCO_3$ (produsul dintre masa 1 mol $CaCO_3$ și numărul de moli $CaCO_3$) etc.

2. *Amestecuri oarecare*

Pentru rezolvare, sînt necesare cel puțin tot atîtea date, cîți componenți are amestecul.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 8.

Se reduc 30,4 g amestec de oxid feros și oxid feric, cu 11,2 l oxid de carbon. Se cere compoziția amestecului.

Rezolvare.

consum de CO ... 11,2 l ... 0,5 mol

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_3$$

notăm: x — nr. mol FeO și y — nr. mol Fe_2O_3

$$\text{și} \begin{cases} 72x + 160y = 30,4 \\ x + 3y = 0,5 \end{cases}$$

de unde:

$$x = 0,2 \text{ mol FeO} \ldots 14,4 \text{ g}$$

$$y = 0,1 \text{ mol } Fe_2O_3 \ldots 16,0 \text{ g}$$

Exemplul 9.

Un amestec de 33 g amestec de $NaHCO_3$ și $Ca(HCO_3)_2$ (A), la calcinare, pierde 12,4 g din masa inițială (apa se consideră vaporizată). Din reacții rezultă 4,48 l CO_2 și un amestec de carbonați (B). Se cere compopoziția amestecurilor B și A.

Rezolvare.

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O_{vap.}$$

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O_{vap.}$$

diferența 33—12,4 = 20,6 g reprezintă masa amestecului B de carbonați:

12,4 g (pierderea de masă) reprezintă:

$4,48 \times 44/22,4 = 8,8$ g CO_2 sau $8,8/44 = 0,2$ mol CO_2

și $12,4 - 8,8 = 3,6$ g H_2O sau $3,6/18 = 0,2$ mol.

notăm: x — nr. mol Na_2CO_3 și y — nr. mol $CaCO_3$

$$\text{și} \begin{cases} 106x + 100y = 20,4 \\ x + y = 0,2 \end{cases}$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde:

$$\left.\begin{array}{l} x = 0{,}1 \text{ mol } Na_2CO_3 \ldots 10{,}6 \text{ g} \\ y = 0{,}1 \text{ mol } CaCO_3 \ldots 10{,}0 \text{ g} \end{array}\right\} \text{amestecul (B) este echimolecular.}$$

din ecuații: amestecul A conține:

0,2 mol $NaHCO_3$ ... 16,8 g și 0,1 mol $Ca(HCO_3)_2$ ... 16,2 g

Exemplul 10.

Se dă 76,8 g amestec de oxid feros, oxid feric și oxid fero-feric, care se reduce 29,12 l oxid de carbon și rezultă 56 g Fe. Se cere compoziția amestecului și raportul molar al componenților.

Rezolvare.

29,12 l CO ... 29,12/22,4 = 1,3 mol

56 g Fe ... 56/56 = 1 atom-g (1 mol)

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$$

notăm: x — nr. mol FeO, y — nr. mol Fe_2O_3 și z — nr. mol Fe_3O_4

$$\text{și } \begin{cases} 72\,x + 160\,y + 232z = 76{,}8 \\ x + 3y + 4z = 1{,}3 \\ x + 2y + 3z = 1 \end{cases}$$

de unde:

$x = 0{,}3$ mol FeO ... 21,6 g

$y = 0{,}2$ mol Fe_2O_3 ... 32,0 g

$x = 0{,}1$ mol Fe_3O_4 ... 23,2 g

raport molar:

$$FeO : Fe_2O_3 : Fe_3O_4 = 3 : 2 : 1$$

Exemplul 11.

Se dă 78,4 g amestec de H_2SO_4 și H_3PO_4, la care se adaugă 125 g calcar. Din reacții rezultă săruri neutre și 20 ,272 l CO_2. Se cere compoziția amestecului și puritatea calcarului.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$2H_3PO_4 + 3CaCO_3 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3CO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$20{,}272\ l\ CO_2 \ldots 20{,}272/22{,}4 = 0{,}95\ mol$$

notăm: x — nr. mol H_2SO_4 și y — nr. mol H_3PO_4

$$\text{și} \begin{cases} 98x + 98y = 78{,}4 \\ x + 3/2y = 0{,}95 \end{cases} \quad \text{sau} \quad \begin{cases} x + y = 78{,}4 : 98 = 0{,}8 \\ x + 3/2y = 0{,}95 \end{cases}$$

de unde:

$$x = 0{,}5\ mol\ H_2SO_4 \ldots 49\ g$$

$$y = 0{,}3\ mol\ H_3PO_4 \ldots 29{,}4\ g$$

$CaCO_3 \ldots 0{,}5 \times 1/1 = 0{,}5$ mol total

$0{,}95$ mol ... 95 g

$H_3PO_4 \ldots 0{,}3 \times 3/2 = 0{,}45$ mol

și puritatea $= 95 \times 100/125 = 76\%$.

3.4.2.2. Amestecuri și aliaje echimoleculare. (a.e.) Exerciții propuse.

1. Să se calculeze compoziția celor două amestecuri:

a) 52 g a.e. de carbură de calciu și carbură de aluminiu, în reacția cu apa, eliberează 22,4 l amestec de gaze.

b) 1,76 g a.e. de hidrură de sodiu și carbură de calciu, în reacție cu apa, eliberează 0,896 l amestec de gaze.

c) 5,2 g a.e. de hidrură de potasiu și carbură de calciu, în reacție cu apa, eliberează 2,24 l amestec de gaze.

d) 7,36 g a.e. de hidrură de potasiu și carbură de aluminiu, în reacție cu apa, eliberează 3,584 l amestec de gaze.

e) 9,4 g a.e. de hidrură de sodiu și carbură de sodiu, în reacție cu apa, eliberează 4,48 l amestec de gaze.

f) 10,6 g a.e de carbură de calciu și hidrură de calciu, în reacție cu apa, eliberează 0,3 mol amestec de gaze.

g) 2,44 g a.e. de carbură de aluminiu și azotură de magneziu, în reacție cu apa, eliberează 1,12 l amestec de gaze.

R. a) 16 g CaC_2 și 36 g Al_4C_3; 5,6 l C_2H_2 și 16,8 l CH_4;
b) 0,48 g NaH și 1,28 g CaC_2; 0,448 l H_2 și 0,448 l C_2H_2;
c) 2 g KH și 3,2 g CaC_2; 1,12 l H_2 și 1,12 l C_2H_2;
d) 1,6 g KH și 5,76 g Al_4C_3; 0,896 l H_2 și 2,688 l CH_4;

Scanned with OKEN Scanner

e) 2,4 g NaH și 7 g Na_2C_2; 2,24 l H_2 și 2,24 l C_2H_2;
f) 6,4 g CaC_2 și 4,2 g CaH_2; 2,24 l C_2H_2 și 4,48 l H_2;
g) 1,44 g Al_4C_3 și 1 g Mg_3N_2; 0,672 l CH_4 și 0,448 l NH_3.

2. Se cere compoziția unui aliaj echimolecular de:

a) 13,9 g cupru-aluminiu-titan;
b) 4,02 g magneziu-zinc-cadmiu;
c) 7,95 g fier-mangan-titan;
d) 2,04 g calciu-sodiu-potasiu;
e) 156 g cupru-zinc-aluminiu;
f) 14,4 g magneziu-fer-cupru.

R. a) 6,4 g Cu, 2,7 g Al, 4,8 g Ti;
b) 0,48 g Mg, 1,3 g Zn, 2,24 g Cd;
c) 2,8 g Fe, 2,75 g Mn, 2,4 g Ti;
d) 0,8 g Ca; 0,46 g Na, 0,78 g K;
e) 64 g Cu, 65 g Zn, 27 g Al
f) 2,4 g Mg, 5,6 g Fe, 6,4 g Cu.

3. La descompunerea termică a unui a.e. de:

a) carbonați de calciu și de magneziu, rezultă 19,2 g amestec de oxizi metalici;

b) carbonați de cupru și cadmiu, rezultă 41,6 g amestec de oxizi metalici;

c) carbonați de calciu și fier, rezulră 12,8 g amesrec de oxizi metalici;

d) hidroxizi de calciu și de magneziu, rezultă 4,8 g amestec de oxizi metalici;

e) hidroxizi de aluminiu și de fer (III), rezultă 26,2 g amestec de oxizi metalici.

Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. a) 11,2 g CaO și 8 g MgO; 20 g $CaCO_3$ și 16,8 g $MgCO_3$;
b) 16 g CuO și 25,6 g CdO; 24,8 g $CuCO_3$ și 34,4 g $CdCO_3$;
c) 5,6 g CaO și 7,2 g FeO; 10 g $CaCO_3$ și 11,6 g $FeCO_3$;
d) 2,8 g CaO și 2 g MgO; 3,7g $Ca(OH)_2$ și 2,9 g $Mg(OH)_2$;
e) 10,2 g Al_2O_3 și 16 g Fe_2O_3; 15,6 g$Al(OH)_3$ și 21,4 g $Fe(OH)_3$.

4. Se cere compoziția unui a.e. de:

a) oxid feros și oxid cupric, dacă la reducerea cu hidrogen, rezultă 15 g amestec de metale;

b) oxid feric și oxid de aluminiu, dacă la reducerea cu hidrogen, rezultă 1,66 g amestec de metale;

Scanned with OKEN Scanner

c) oxid de zinc și oxid de cadmiu, dacă la reducerea cu oxid de carbon, rezultă 3,54 g amestec de metale;

d) oxid cupros și oxid de argint, dacă la reducerea cu hidrogen, rezultă 3,44 g amestec de metale.

R. a) 9 g FeO și 10 g CuO;
b) 1,6 g Fe_2O_3 și 1,02 g Al_2O_3;
c) 1,62 g ZnO și 2,56 g CdO;
d) 1,44 Cu_2O și 2,32 g Ag_2O,

5. Se cere compoziția unui a.e. de:

a) sulfură cuprică și sulfură feroasă, dacă la prăjire se consumă 42 l aer (cu 20% vol. O_2);

b) sulfură ferică și sulfură de bismut, dacă la prăjire se consumă 10,08 l aer (cu 20% vol. O_2);

c) sulfură de zinc și sulfură de cadmiu, dacă la prăjire se consumă 2,352 l aer (cu 20% vol. O_2);

d) sulfură cuproasă și sulfură de argint, dacă la prăjire se consumă 2,24 l aer (cu 20% vol. O_2).

R. a) 12 g CuS și 11 g FeS;
b) 2,08 g Fe_2S_3 și 5,14 g Bi_2S_3.
c) 0,97 g ZnS și 1,44 g CdS;
d) 1,44 g Cu_2S și 2,48 Ag_2S:

6. Un a.e. de:

a) oxid feros, oxid feric și oxid feroferic se reduce cu 537,6 l oxid de carbon;

b) oxid cupric, oxid feric și oxid de zinc se reduce cu 896 l hidrogen;

c) oxid cupros, oxid cupric și oxid feric se reduce cu 112 l hidrogen;

d) dioxid de mangan, oxid feric și oxid cupros se reduce cu 67,2 l hidrogen.

Se cere consumul de reducător pentru fiecare oxid și compoziția amestecului de oxizi.

R. a) 3 mol (pt. FeO); 9 mol (pt. Fe_2O_3); 12 mol (pt. Fe_3O_4) cîte 3 mol din fiecare oxid;
b) 24 mol (pt. Fe_2O_3); cîte 8 mol (pt. CuO și ZnO) cîte 8 mol din fiecare oxid;
c) cîte 1 mol (pt. Cu_2O și CuO); 3 mol (pt. Fe_2O_3) cîte 1 mol din fiecare oxid;.
d) 1 mol (pt. MnO_2); 1,5 mol (pt. Fe_2O_3); 0,5 mol (pt. Cu_2O) cîte 0,5 mol din fiecare oxid.

Scanned with OKEN Scanner

7. Se cere compoziția unui a.e. de:

a) oxid de magneziu, oxid cupric și oxid feric, cu masa 56 g;
b) hidrură de potasiu și dioxid de titan, cu masa 6 g.

Să se scrie raportul molar și raportul de masă al componenților-discuție.

R. a) 8 g MgO; 16 g CuO; 32 g Fe_2O_3
r. molar = 1 : 1 : 1 și r. masă = 1 : 2 : 4;
b) 2 g KH și 4 g TiO_2
r. molar = 1 : 1 și r. masă = 1 : 2.

8. Se cere compoziția unui a.e. de:

a) 24 g sulfură cuproasă, sulfat de cupru și oxid feric;
b) 72 g disulfură de fier, sulfat de magneziu și sulfat acid de sodiu;
c) 30 g carbonat de calciu, carbonat acid de potasiu și azotură de magneziu.

Să se scrie raportul molar și raportul de masă al componenților-discuție.

R. a) câte 1/20 mol (8 g) din fiecare;
b) câte 0,2 mol (24 g) din fiecare;
c) câte 0,1 mol (10 g) din fiecare.

în toate cazurile: r. molar = r. masă = 1 : 1 : 1.

9. Să se scrie raportul molar și raportul de masă al componenților, în cazul unui a.e. de:

a) oxid cupric și dioxid de titan, știind că cele două metale se găsesc în raportul de masă: Cu : Ti = 4 : 3 și masa amestecului de metale este de 5,6 g;

b) sulfură cuproasă și oxid feric, știind că cele două metale se găsesc în raportul de masă; Cu : Fe = 8 : 7 și masa amestecului de metale este de 4,8 g.

R. a, b — în ambele cazuri, r. molar = r. masă = 1 : 1.

10. Se cere compoziția unui a.e. de:

a) carbonați de calciu și de magneziu, dacă la descompunere termică rezultă 19,2 g amestec de oxizi metalici (sau 8,96 l CO_2);
b) carbonați de zinc și de cadmiu, dacă la descompunere termică rezultă 41,8 g amestec de oxizi metalici (sau 8,96 l CO_2);

Scanned with OKEN Scanner

c) bicarbonați de calciu și de magneziu, dacă la descompunere rezultă 18,4 g amestec de carbonați (sau 4,48 l CO_2);

d) carbonați de fier și de mangan, dacă la descompunere termică rezultă 14,3 g amestec de oxizi metalici (sau 0,2 mol CO_2).

R. a) câte 0,2 mol din fiecare oxid, respectiv carbonat;
b) câte 0,2 mol din fiecare oxid, respectiv carbonat;
c) câte 0,2 mol din fiecare carbonat, respectiv bicarbonat;
d) câte 0,1 mol din fiecare oxid, respectiv carbonat.

1. a) 10,2 g aliaj echimolecular de Al-Mg se dizolvă într-o soluție H_2SO_4 50% (cu $\rho = 1{,}4$ g/cm^3);

b) 15,6 g aliaj echimolecular de Cu-Al-Zn se dizolvă într-o soluție H_2SO_4 50% (cu $\rho = 1{,}4$ g/cm^3);

c) 14,4 g aliaj echimolecular de Mg-Fe-Cu se dizolvă într-o soluție H_2SO_4 $2n$.

Se cere compoziția aliajului și volumul soluției de acid.

R. a) câte 0,2 atom-g din fiecare; $\sim$ 70,5 cm^3;
b) câte 0,1 atom-g din fiecare; $\sim$ 63 cm^3;
c) câte 0,1 atom-g din fiecare; 400 cm^3.

12. a) 2,04 g aliaj echimolecular de Ca-Na-K, se tratează cu 500 g apă. Se cere compoziția aliajului și molaritatea soluției, în raport cu fiecare hidroxid rezultat.

b) 4,02 g aliaj echimolecular de Mg-Zn-Cd se dizolvă într-o soluție H_2SO_4 60% (cu $\rho = 1{,}5$ g/cm^3). Se cere compoziția aliajului și normalitatea soluției, în raport cu fiecare sulfat rezultat.

c) 14,7 g aliaj echimolecular de Cu-Al-Fe, se dizolvă în 200 cm^3 soluție H_2SO_4. Se cere compoziția aliajului, molaritatea și normalitatea soluției de acid.

d) 9,2 g aliaj echimolecular de Al-Zn, se dizolvă într-o soluție apoasă de hidroxid de sodiu.

Se cere compoziția aliajului și cantitatea de hidrogen degajat (în g, l, mol și atom-g).

e) se dă un aliaj echimolecular A de 25,8 g Cu-Zn. La tratarea cu o soluție de NaOH, se separă unul din metale și se degajă un gaz B. Celălalt metal se dizolvă într-o soluție de H_2SO_4 și se degajă un gaz C. Se cere compoziția aliajului și compoziția amestecului de gaze.

R. a) câte 0,05 atom-g; în toate cazurile $n = 0{,}04$;
b) câte 0,02 atom-g; în toate cazurile $n = 6$;
c) câte 0,1 atom-g; $m = 2{,}25$ și $n = 4{,}5$;
d) câte 0,1 atom-g; 0,5 g — 5,6 l — 1/4 mol — 1/2 atom-g;
e) câte 0,2 atom-g; 4,48 l H_2 și 4,48 l SO_2.

Scanned with OKEN Scanner

13. a) se dă 4,8 g a.e. de hidroxizi de sodiu și de potasiu, care se neutralizează cu x cm^3 soluție H_2SO_4 0,2 n. Se cere compoziția amestecului și volumul x al soluției de acid;

b) se dă 39,2 g amestec de acid sulfuric și acid fosforic, care se neutralizează cu 100 cm^3 soluție KOH 10 n (din reacții rezultă săruri neutre). Se cere compoziția amestecului; să se arate dacă amestecul este, sau nu, echimolecular.

R. a) 2 g NaOH și 2,8 g KOH; 375 cm^3;
b) cîte 0,2 mol din fiecare; este a.e.

14. Se cere compoziția unui a.e. de:

a) oxid de zinc și oxid feros, dacă oxidul de carbon necesar reducerii amestecului reduce o cantitate egală de oxid cupric. (Indicație: se consideră 1 mol CuO);

b) oxid feric și oxid cupric, dacă hidrogenul necesar reducerii amestecului reduce o cantitate egală de oxid feros. (Indicatie: se consideră 1 mol FeO).

R. a) 29, 5 g FeO și 47 g ZnO;
b) 48 g Fe_1O_3 și 24 g CuO.

15. 39 kg a.e. de alcool metilic și alcool etilic se supune combustiei și rezultă un amestec de gaze. Se cere compoziția amestecului de alcooli și compoziția amestecului de gaze.

R. 16 kg CH_3OH și 23 kg C_2H_5OH;
33,6 m^3 CO_2 și 56 m^3 H_2O *vap.*

16. a) 52 g concentrat ce conține un a.e. de oxid cupric și oxid de cadmiu se reduce cu hidrogen și rezultă 35,2 g amestec de metale. Se cere compoziția celor două amestecuri și puritatea concentratului.

b) se dă 2 900 kg minereu ce conține oxid feros și oxid feric. Pentru reducerea la metal a oxizilor se consumă 448 m^3 oxid de carbon; din reacții rezultă 840 kg fer.

Se cere compoziția amestecului de oxizi (să se arate dacă este echimolecular, sau nu) și puritatea concentratului.

R. a) 12,8 g Cu și 22,4 g Cd; 16 g CuO și 25,6 g Cd; 80%;
b) cîte 5 kmol din fiecare oxid (este a.e.) și 40%.

17. 460 g dolomit (considerat a.e.), la descompunere termică, eliberează 192 g amestec de oxizi metalici și 89,6 l dioxid de carbon. CO_2 degajat, se absoarbe în 4 l soluție S ce conține 352 g amestec de hidroxizi în raportul molar:

$$NaOH : KOH = 3 : 1.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cere: puritatea dolomitei, compoziția amestecului de oxizi, compoziția amestecului de hidroxizi, cantitățile de gaz absorbite în fiecare din hidroxizi și molaritatea soluției S în raport cu fiecare din hidroxizi.

R. 80%; 112 g CaO și 80 g MgO; 6 mol NaOH și 2 mol KOH; 67,2 l în NaOH și 22,4 l în KOH; $m = 1{,}5$ (NaOH) și $m = 0{,}5$ (KOH).

18. Se dă 9,2 g a.e. A de carbonați de calciu și de magneziu. CO_2 degajat la descompunere termică se absoarbe în 2 l soluție ce conține un amestec B de hidroxizi de sodiu și de potasiu (fiecare hidroxid absoarbe cîte 1/2 din CO_2 degajat).

Se cere:

a) compoziția amestecului A;
b) compoziția amestecului B; să se arate dacă amestecul este, sau nu, echimolecular;
c) molaritatea soluției, în raport cu fiecare din cei doi hidroxizi.

R. a) 5 g $CaCO_3$ și 4,2 g $MgCO_3$;
b) 4 g NaOH și 5,6 g KOH; da;
c) $m = 0{,}05$ în raport cu fiecare hidroxid.

19. Se dă 14,6 g amestec de calciu metalic, hidrură de calciu și carbură de calciu. Cu apa, se formează 22,2 g $Ca(OH)_2$ și 8,96 l amestec de gaze. La arderea amestecului de gaze se consumă 41,8 l aer (cu 20% vol. O_2).

Se cere:

a) compoziția amestecului dat (să se arate dacă este a.e.);
b) compoziția amestecului de gaze.

R. a) 4 g Ca, 4,2 g CaH_2 și 6,4 g CaC_2; da;
b) 6,72 l H_2 și 2,24 l C_2H_2.

20. Se dă un amestec A de carbonați, în raportul de masă:

$$CaCO_3 : MgCO_3 : FeCO_3 = 7 : 5 : 9$$

La descompunere termică, se obțin 6,72 l CO_2 și un amestec de 16,8 g oxizi metalici. CO_2 degajat, se absoarbe în 0,6 l soluție S ce conține 13,6 g amestec C de hidroxizi în raportul de masă:

$$NaOH : KOH = 10 : 7.$$

(la absorbția CO_2, se obțin săruri acide).

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

a) compoziția amestecului B;
b) compoziția amestecului A;
c) să se arate dacă A și B sînt a.e.;
d) compoziția amestecului de hidroxizi;
e) cantitățile de CO_2 absorbite în fiecare hidroxid;
f) molaritatea soluției S, în raport cu fiecare hidroxid.

R. a) cîte 0,1 mol din fiecare oxid;
b) cîte 0,1 mol din fiecare carbonat;
c) da;
d) 0,2 mol NaOH (8 g) și 0,1 mol KOH (5,6 g);
e) 4,48 l în NaOH și 2,24 l în KOH;
f) $m = 1/3$ (NaOH) și $m = 1/6$ (KOH).

21. Se dă A g amalgam de Na—Ca—Al, care conține 14 g amestec B de metale (Na, Ca și Al) aflate în raportul de masă;

$$Na : Ca : Al = 9,2 : 8 : 10,8$$

Cu apa, amalgamul eliberează 11,2 l H_2. Amestecul C de hidroxizi rezultat are masa de 31 g și se neutralizează cu D cm^3 soluție H_2SO_4 10 *n*. Știind că amestecul B reprezintă 1/5 din masa amlagamului, se cere:

a) compoziția amestecului B;
b) masa A a amalgamului și consumul de apă;
c) compoziția amestecului C și volumul D;
d) H_2 degajat reduce 38 g a.e. E de CuO și FeO; se cere compoziția amesteculi E și consumul de H_2 pentru fiecare oxid.

R. a) 4,6 g Na; 4 g Ca și 5,4 g Al;
b) 70 g și 18 g;
c) 8 g NaOH; 7,4 g $Ca(OH)_2$; 15,6 g $Al(OH)_3$; 100 cm^3;
d) 20 g CuO și 18 g FeO; cîte 5,6 l H_2 pentru fiecare oxid.

22. Se dă 17,6 g amestec de A de oxid de calciu, oxid de magneziu și oxid cupric. Oxizii de magneziu și de cupru se găsesc în raportul de masă:

$$MgO : CuO = 1 : 2.$$

Amestecul se dizolvă în 100 cm^3 soluție H_2SO_4 6 *n*.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

a) compoziția amestecului A (să se arate dacă este un a.e.);
b) să se arate dacă reacția dintre CaO dat și apa rezultată la dizolvarea amestecului, este totală — discuție.

R. a) 5,6 g CaO, 4 g MgO, 8 g CuO; da;
b) nu; în exces 1 g H_2O.

23. Se dă un aliaj de calciu—potasiu—sodiu, care în reacție cu apa, conduce la 17 g amestec de hidroxizi și se degajă 4,48 l gaz. Sodiul se găsește în aceleași proporții molare cu potasiul.

Se cere:

a) compoziția amestecului de hidroxizi;
b) compoziția aliajului (să se arate dacă este echimolecular);
c) volumul soluției H_2SO_4 $8n$ care neutralizează amestecul de hidroxizi.

R. a) câte 0,1 mol din fiecare;
b) 2,3 g Na; 3,9 g K; 4 g Ca; este echimolecular;
c) 19,6 g H_2SO_4 și 50 cm^3 soluție 8 n.

24. Se dă un amestec de trei metale: Ca, Al și Cu. Cu apa, la rece se separă unul din metale și se degajă 2,24 l gaz.

Amestecul rămas, tratat cu a cm^3 soluție HCl 2 m, deplasează 3,36 l gaze. Același amestec, tratat cu b cm^3 soluție H_2SO_4 $2n$, deplasează 5,6 l amestec de gaze.

Se cere:

a) compoziția amestecului de metale (să se arate dacă este a.e.);
b) volumul a al soluției HCl;
c) volumul b al soluției H_2SO_4.

R. a) 4 g Ca, 2,7 g Al și 6,4 g Cu; da
b) 1 500 cm^3 și c) 350 cm^3.

25. Se dă 30 g amestec de carbonat de calciu, carbonat acid de potasiu și azotură de magneziu. La calcinare, amestecul A eliberează 5,6 l amestec B de dioxid de carbon și azot. În reacție cu apa, amestecul A eliberează 6,72 l amestec C de dioxid de carbon și amoniac.

Se cere compoziția amestecurilor A, B și C. Să se arate dacă amestecul A este a.e.

R. (A) câte 0,1 mol (10 g) din fiecare; da;
(B) 0,15 mol CO_2 și 0,1 mol N_2;
(C) 0,1 mol CO_2 și 0,2 mol NH_3.

Scanned with OKEN Scanner

26. Se dă 18,2 g aliaj Al—Cu, care se tratează cu 107,4 g soluție HCl (20,39% (ce conține 224, 29 g acid la litru). Se dizolvă unul din metale Metalul rămas se dizolvă într-o soluție HNO_3 30% (ce conține 655 g acid la litru).

Se cere:

a) compoziția aliajului (să se arate dacă este echimolecular);
b) densitatea și molaritatea soluției de HCl;
c) masa, densitatea și normalitatea soluției de H_2SO_4.

R. a) 5,4 g Al și 12,8 g Cu; da;
b) $\rho \approx 1{,}1$ g/cm³ și $m \approx 6{,}1$;
c) masa = 67,2 g, $\rho \approx 1{,}3$ g/cm³ și $n \approx 10{,}3$.

27. Se dă 1,2 g aliaj fer-cupru. Aliajul se tratează cu o soluție HCl 29% (ce conține 334 g acid la litru). Se degajă 224 cm³ gaz. Același aliaj, tratat cu o soluție H_2SO_4 69% (ce conține 1100 g acid la litru), eliberează 448 cm³ amestec de gaze.

Se cere:

a) compoziția amestecului de gaze;
b) compoziția aliajului (să se arate dacă este echimolecular);
c) densitatea, volumul și molaritatea soluției de HCl;
d) densitatea, volumul și normalitatea soluției de H_2SO_4.

R. a) 224 cm³ H_2 și 224 cm³ SO_2;
b) 0,56 g Fe și 0,64 g Cu; da;
c) $\rho \approx 1{,}14$ g/cm³; $v = 2{,}2$ cm³; $m \approx 9{,}1$;
d) $\rho \approx 1{,}6$ g/cm³; $v = 2{,}6$ cm³; $n \approx 22{,}6$.

28. Se dă 9,1 g aliaj echimolecular de aluminiu—cupru, care se dizolvă în 302,5 cm³ soluție HNO_3 30% (ce conține 254 g acid la litru). Se degajă 4,85 l amestec de gaze.

Se cere:

a) compoziția aliajului;
b) densitatea soluției de acid;
c) compoziția amestecului de gaze.

R. a) 2,7 g Al și 6,4 g Cu;
b) $\rho \approx 1{,}18$ g/cm³;
c) 3,361 H_2 și 1,49 l NO.

29. Un amestec echimolecular de acid formic și acid oxalic, tratat cu H_2SO_4, eliberează două gaze (A și B). Gazul A se absoarbe complet în 20 cm³ soluție NaOH 10 *m*, iar gazul B consumă la ardere 11,2 l aer (cu 20% vol. O_2).

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

a) volumul gazelor A și B;

b) compoziția (în % masă) a amestecului de acizi.

R. a) 2,24 l CO_2 și 4,48 l CO;

b) 33,8 % HCOOH și 66,2% $C_2H_2O_4$.

30. Un amestec impur A de 40 g ce conține oxid cupric și oxid feric este redus cu B l hidrogen și rezultă 24 g amestec echimolecular de cupru și fer (C).

Se cere:

a) compoziția amestecului C;

b) compoziția și puritatea amestecului A;

c) consumul de hidrogen B.

R). a) 12,8 g Cu și 11,2 g Fe;

b) 16 g CuO și 15 g Fe_2O_2; 80%;

c) 11,2 l H_2.

31. A. Se dă 107 g a.e. de carbonați de Ca, de Mg, de Na și de K. Se cere compoziția — în % masă — a amestecului și raportul molar al componenților.

B. Se dă 28 g a.e. de oxizi de Mg, de Cu(II) și de Fe(III). Se cere compoziția — în % masă — a amestecului și raportul molar al componenților.

R. A. $CaCO_3$ — 23,36%; $MgCO_3$—19,62% raport molar Na_2CO_3—24,76%; NH_2CO_3—32,24% 1 : 1 : 1 : 1;

B. MgO — 14,3%: CuO—28,6%; Fe_2O_3—57,1% raport molar 1 : 1 : 1 : 1.

32. A. Să se analizeze procesul redox de dizolvare a Al în H_2SO_4. Se cere consumul de Al, dacă H_2 degajat reduce 12 g a.e. de CuO și Fe_2O_3.

B. Să se analizeze procesul redox de dizolvare a S în HNO_3 (rezultă H_2SO_4 și NO). Se cere consumul de S, dacă H_2SO_4 obținut dizolvă 5,1 g a.e. de Al—Mg.

R. A. 3,6 atom-g Al sau 97,2 g;

B. 1/4 atom-g S sau 8 g.

33. Cît cupru se obține, cu 80% randament, din 4240 g. a.e. de CuS, Cu_2S și Cu FeS_2.

R. 2 048 g Cu sau 32 atom-g.

Scanned with OKEN Scanner

3.4.2.3. Amestecuri și aliaje oarecare. Exerciții propuse.

1. a) 30,4 g amestec de oxid feros și oxid feric se reduc cu 11,2 l oxid de carbon;

b) 80 g amestec de oxid cupric și oxid cupros se reduc cu 13,44 l hidrogen;

c) 11,2 g amestec de oxid cupric și oxid feros se reduc cu 2,352 l hidrogen;

d) 15,2 g amestec de oxid cupros și oxid feric se reduc cu 4,48 l oxid de carbon.

Se cere compoziția amestecului.

R. a) 0,2 mol FeO și 0,1 mol Fe_2O_3;
b) 0,1 mol CuO și 0,5 mol Cu_2O;
c) 0,05 mol CuO și 0,1 mol FeO;
d) 0,05 mol Cu_2O și 0,05 mol Fe_2O_3 amestec echimolecular.

2. a) 26,8 g amestec de sulfură cuprică, sulfură cuproasă și disulfură de fer conțin 16 g cupru și 8 g sulf;

b) 8,4 g amestec de oxid feros, oxid feric și oxid feroferic conțin 6,16 fer și 2,24 g oxigen;

c) 81,6 g amestec de oxid, carbonat și sulfat de magneziu conțin 28,8 g metal și 19,2 g oxigen;

d) 3,98 g amestec de oxid, carbonat și sulfat de calciu, conțin 1,8 g metal și 0,72 g oxigen;

e) 155,2 g amestec de oxid feros, oxid feric și oxid fero-feric conțin 2 atom-g metal și 30,24 l oxigen.

Se cere compoziția amestecului.

R. a) 0,1 mol CuS; 0,05 mol Cu_2S; 0,05 mol $CuFeS_2$;
b) 0,04 mol FeO; 0,02 mol Fe_2O_3; 0,01 mol Fe_3O_4;
c) 0,6 mol MgO; 0,4 mol $MgCO_3$; 0,2 mol $MgSO_4$;
d) 0,02 mol CaO; 0,015 mol $CaCO_3$; 0,01 mol $CaSO_4$;
e) 0,2 mol FeO; 0,3 mol Fe_2O_3; 0,4 mol Fe_3O_4.

3. a) 12 kg aliaj Al—Mg se dizolvă în 520 kg soluție H_2SO_4 și deplasează 14,56 m^3 gaz. Se cere compoziția aliajului și concentrația procentuală a soluției de acid;

b) 2,2 g aliaj Al—Cd se dizolvă în 22 cm^3 soluție HNO_3 ($\rho = 1,2$ g/cm^3) și deplasează 1,344 l gaz. Se cere compoziția aliajului și concentrația procentuală a soluției de acid;

Scanned with OKEN Scanner

c) 0,3 g aliaj Zn—Fe se dizolvă în 100 cm^3 soluție HCl și deplasează 2,352 l gaz. Se cere compoziția aliajului și molaritatea soluției de acid;

d) 18,4 g aliaj Zn—Al se dizolvă în 120 cm^3 soluție NaOH și deplasează 11,2 l gaz. Se cere compoziția aliajului și molaritatea soluției de NaOH.

R. a) 10,8 kg Al și 1,2 kg Mg; $c = 12{,}25\%$;
b) 1,08 g Al și 1,12 g Cd; $c = 33\%$;
c) 6,5 g Zn și 2,8 g Fe; $m = 3$;
d) 13 g Zn și 5,4 g Al; $m = 5$ aliaj echimolecular.

4. a) se cere compoziția unui amestec A de 12,8 g CuO și CdO, dacă hidrogenul necesar reducerii amestecului A, reduce 7,54 g a.e. B de FeO și Fe_2O_3.

b) se cere compoziția unui amestec A de 52,8 g FeO și CuO, dacă oxidul de carbon necesar reducerii amestecului A reduce 39,2 g a.e. B de Fe_2O_3 și Fe_3O_4.

R. a) 6,4 g CuO și 6,4 g CdO;
b) 28,8 g FeO și 24 g CuO.

5. a) se dă 60 g amestec de $CaCO_3$ și $KHCO_3$, care la calcinare eliberează 8,96 l gaz;

b) se dă 25,2 g amestec de $MgCO_3$ și $NaHCO_3$, care la calcinare eliberează 4,48 l gaz.

Se cere compoziția amestecului.

R. a) 0,2 mol $CaCO_3$ și 0,4 mol $KHCO_3$;
b) 0,1 mol $MgCO_3$ și 0,2 mol $NaHCO_3$.

6. a) 33 g amestec A de bicarbonați de calciu și de sodiu, la calcinare, eliberează 4,48 l gaz și un amestec B de carbonați. Se cere compoziția celor două amestecuri.

b) 107 g amestec A de bicarbonați de calciu și de magneziu, la calcinare, eliberează 15,68 l CO_2 și un amestec B de carbonați. Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. a) (A) 0,1 mol $Ca(HCO_3)_2$ și 0,2 mol $NaHCO_3$;
(B) cîte 0,1 mol carbonați (a.e.).
b) (A) 0,3 mol $Ca(HCO_3)_2$ și 0,4 mol $Mg(HCO_3)_2$;
(B) 0,3 mol $CaCO_3$ și 0,4 mol $MgCO_3$.

7. a) 4 g amestec conțin: oxidul unui metal trivalent ($M_{Me_2O_3} = 160$) și oxidul unui metal tetravalent ($M_{MeO_2} = 80$). Amestecul de oxizi se reduce cu 0,952 l CO;

b) 2 g amestec conțin oxidul unui metal trivalent ($M_{Me_2O_3} = 160$) și oxidul unui metal bivalent ($M_{MeO} = 40$). Amestecul de oxizi se reduce cu 0,896 l H_2.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere: compoziția amestecului de oxizi; masa atomică și echivalentul gram al celor două metale (folosind datele problemei). Să se indice care sînt cele două metale? (se dă 1 echiv-g O = 8 g).

R. a) 2 g Me_2O_3 și 2 g MeO_2;
A $A_{Me}^{III} = 56$ (Fe) și A $Me^{IV} = 48$ (Ti);
b) 1,6 g Me_2O_3 și 0,4 g MeO;
A $A_{Me}^{III} = 56$ (Fe) și A $Me^{II} = 24$ (Mg).

8. a) x kg aliaj Zn—Cu se tratează succesiv cu o soluție NaOH (care dizolvă Zn și deplasează 1,12 m^3 H_2) și apoi cu 4 kg soluție H_2SO_4 49% (care dizolvă Cu). Se cere compoziția aliajului.

b) x g aliaj Zn—Cu se tratează cu HCl și rezultă 336 cm^3 gaz. Aceiași cantitate de aliaj, tratată cu HNO_3, deplasează 485,33 cm^3 amestec gaze. Se cere compoziția aliajului și compoziția amestecului de gaze.

c) un aliaj Al-Ag se tratează cu 200 cm^3 soluție HCl și deplasează 6,72 l gaz. Același aliaj, tratat cu 390 cm^3 soluție H_2SO_4, deplasează 7,84 l amestec de gaze.

Se cere compoziția amestecului de gaze, compoziția aliajului, molaritatea soluției de HCl și normalitatea soluției de H_2SO_4.

d) 2 g amalgam de aluminiu, cu apa, eliberează 0,56 l gaz.

Se cere compoziția amalgamului, masa CuO ce se reduce cu gazul degajat și echivalentul gram al cuprului și aluminiului deduse din datele problemei (se dă 1 echiv-g H = 1 g).

R. a) $x = 3{,}89$ kg; $\sim 83\%$ Zn și $\sim 17\%$ Cu;
b) $x = 1{,}53$ g; $\sim 60{,}7\%$ Zn și $\sim 39{,}2\%$ Cu
69% H_2 și $\sim 31\%$ NO;
c) 6,72 l H_2 și 1,12 l SO_2; 5,4 g Al și 10,8 g Ag;
$m \approx 3$ și $n \approx 2$;
d) 0,45 g Al (22,5%); 2 g CuO; 9 g (Al) și 32 g (Cu).

9. a) se cere compoziția unui amestec de 10,67 g NaOH și KOH, dacă la neutralizarea lui se consumă 40 g soluție HCl 20%;

b) 34 g amestec de CaO și MgO, se dizolvă într-o soluție H_2SO_4 și rezultă 13,5 g apă. Se cere compoziția amestecului;

c) se dă 33,6 g amestec de CaO și KOH. După tratarea cu apă, amestecul de hidroxizi rezultat, se neutralizează cu 1 l soluție H_2SO_4 0,5 n. Se cere compoziția amestecului dat.

R. a) 4,18 g NaOH și 6,49 g KOH;
b) 14 g CaO și 0,5 mol MgO;
c) 11,2 g CaO și 0,4 mol KOH.

Scanned with OKEN Scanner

10. a) se cere compoziția unui amestec de CaO și KOH, dacă amestecul este neutralizat cu 19,6 g H_2SO_4.

b) o soluție ce conține 0,325 g amestec de NaCl și KCl, în reacție cu o soluție de $AgNO_3$, conduce la 0,717 g pp. Se cere compoziția amestecului.

c) se cere compoziția unui amestec de 38 g NaOH și KOH, dacă amestecul se neutralizează cu 250 cm^3 solurie HNO_3 $3m$ (sau varianta: din reacție rezultă 3,5 g apă).

d) 23,2 g amestec de FeO și Fe_2O_3, se dizolvă în 160 cm^3 soluție H_2SO_4 21% (și cu normalitatea $n = 5$). Se cere: compoziția amestecului de oxizi (să se arate dacă este a.e.) și densitatea soluției de acid.

R. a) 0,1 mol CaO și 0,2 mol KOH;
b) 0,175 g NaCl și 0,149 g KCl;
c) 0,25 mol NaOH și 0,5 mol KOH;
d) 7,2 g FeO și 16 g Fe_2O_3; da;
$\rho \simeq 1{,}16$ g/cm^3.

11. a) se dă 12,2 g amestec de KH, CaH_2 și Mg_3N_2, ce conține KH și Mg_3N_2 în raportul molar 1 : 4 Din reacția amestecului cu apa rezultă 7,392 l amestec de gaze. Se cere compoziția amestecului.

b) se dă 42,2 g amestec de NaOH, $Ca(OH)_2$ și $Al(OH)_3$ aflate în raportul molar 1 : 2 : 3. Se cere compoziția amestecului.

c) se dă 120 g amestec de $CaCO_3$, $KHCO_3$ și Mg_3N_2.

La dizolvarea în 220 cm^3 soluție H_2SO_4 20 n, se obțin 40,32 l amestec de CO_2 și NH_3. Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. a) 0,1 mol KH, 0,1 mol CaH_2 și 0,04 mol Mg_3N_2;
b) 0,1 mol NaOH, 0,2 mol $Ca(OH)_2$ și 0,3 mol $Al(OH)_3$;
c) 0,2 mol $CaCO_3$, 0,4 mol $KHCO_3$ și 0,6 mol Mg_3N_2
0,4 mol CO_2 și 1,2 mol NH_3.

12. a) un amestec de cloroform și tetraclorură de carbon, conține 90,05 % clor.

b) un amestec de oxid cupric și oxid de magneziu, conține 30% oxigen.

c) un amestec de oxid feric și oxid cupric, conține 25% oxigen. Se cere compoziția amestecului, în % masă și în % mol.

R. a) 70% $CHCl_3$ și 30% CCl_4 (% masă);
75% $CHCl_3$ și 30% CCl_4 (% mol);
b) 50% CuO și 50% MgO (% masă)
33,33% CuO și 66,67% MgO (% mol);
c) 50% Fe_2O_3 și 50% CuO (% masă);
33,33% Fe_2O_3 și 66,67%CuO (% mol).

Scanned with OKEN Scanner

13. a) la descompunerea termică a unui amestec de $FeCO_3$ și $MgCO_3$, rezultă 15,2 g amestec de oxizi metalici și 6,72 l CO_2.

b) la descompunerea termică a unui amestec de $CaCO_3$ și $MgCO_3$, rezultă 23,2 g amestec de oxizi metalici și 11,2 l CO_2.

c) la descompunerea termică a unui amestec de dicarbonați de calciu și de magneziu, rezultă 63,6 g amestec de carbonați și 15,68 l CO_2.

Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. a) 0,1 mol $FeCO_3$ și 0,2 mol $MgCO_3$; 0,1 mol FeO și 0,2 mol MgO;

b) 0,2 mol $CaCO_3$ și 0,3 mol $MgCO_3$; 0,2 mol CaO și 0,3 mol MgO;

c) 0,3 mol $CaCO_3$ și 0,4 mol $MgCO_3$; 0,3 mol $Ca(HCO_3)_2$ și 0,4 mol $Mg(HCO_3)_2$.

14. a) se dă 72 g amestec de FeS_2, $MgSO_4$ și $NaHSO_4$ care conține 25,6 g sulf și 25,6 g oxigen;

b) se dă 96 g amestec de Cu_2S, $CuSO_4$ și Fe_2O_3 care conține 38,4 g cupru și 22,4 g oxigen;

c) se dă 46,4 g amestec de FeO, Fe_2O_3 și Fe_3O_4 care conține 33,6 g fier și 12,8 g oxigen;

d) se dă 44 g amestec de CuS, Cu_2S și $CuFeS_2$ care conține 25,6 g cupru și 12,8 g sulf.

Se cere compoziția amestecului; să se arate dacă este a.e.

R. a) câte 0,2 mol din fiecare component; da;

b) câte 0,2 mol din fiecare component; da;

c) câte 0,1 mol din fiecare component; da;

d) câte 0,1 mol din fiecare component; da.

15. a) 4,64 g amestec de Ag_2O și Fe_3O_4, conțin 3,84 g amestec de argint și fer. Să se scrie raportul molar și raportul de masă al componenților—discurie;

b) un amestec de 4,64 g Ag_2O și Fe_3O_4, se reduce cu 1,12 l CO.

Se cere compoziția amestecului;

c) un amestec de Ag_2O și Fe_3O_4, se reduce cu 1,12 l CO și rezultă 3,84 g amestec de argint și fer. Se cere compoziția celor două amestecuri;

d) 11,6 g amestec de Ag_2O și Fe_3O_4, se reduce cu 3,808 l H_2. Se cere compoziția amestecului;

Scanned with OKEN Scanner

e) un amestec de Ag_2O și Fe_3O_4, se reduce cu 3,808 l H_2 și rezultă 8,88 g amestec de argint și fer. Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. a) cîte 0,01 mol; r.molar = r. masă = 1 : 1; amestec echimolecular;
b) cîte 0,01 mol; amestec echimolecular;
c) cîte 0,01 mol oxizi-amestec echimolecular; 2,16 g Ag și 1,68 g Fe;
d) 0,01 mol Ag_2O și 0,04 mol Fe_3O_4;
e) 0,01 mol Ag_2O 0,04 mol Fe_3O_4; 2,16 g Ag și 6,72 g Fe.

16. La descompunerea termică a unui amestec de:

a) 33 g carbonat acid de sodiu și carbonat acid de calciu rezultă 4,48 l CO_2;

b) 48,34 g carbonat de fer și carbonat de magneziu rezultă 11,2 l CO_2;

c) 750 g carbonat de calciu și carbonat de zinc rezultă 156,8 l CO_2.

Se cere compoziția amestecului.

R. a) 0,2 mol $NaHCO_3$ și 0,1 mol $Ca(HCO_3)_2$;
b) 0,2 mol $FeCO_3$ și 0,3 mol $MgCO_3$;
c) 5 mol $CaCO_3$ și 2 mol $ZnCO_3$.

17. a) se cere compoziția unui amestec de 11 g KH și K_2C_2 care în reacția cu apa eliberează 0,12 mol amestec de gaze;

b) 6,4 g amestec de NaH și KH, în reacție cu apa, eliberează 4,48 l H_2.

Se cere compoziția amestecului dat și volumul soluției HNO_3 1*n* care neutralizează amestecul de hidroxizi rezultat.

c) un amestec de 66,8 g CaH_2, CaO și CaC_2, în reacție cu apa, conduc la 96,3 g $Ca(OH)_2$ și la 33,6 l amestec de gaze. Se cere compoziția celor două amestecuri;

d) se cere compoziția unui amestec de 20,2 g alcătuit din: Ca, CaO, CaH_2 și CaC_2, știind că amestecul reacționează cu 12,56 g apă și rezultă 8,96 l amestec de gaze și 29,6 g $Ca(OH)_2$. Discuție.

R. a) 0,1 mol K_2C_2 și 0,02 mol KH;
b) cîte 0,1 mol din fiecare (este a.e.); 200 cm^3 soluție;
c) 0,6 mol CaH_2, 0,4 mol CaO și 0,3 mol CaC_2 1,2 mol H_2 și 0,3 mol C_2H_2;
d) cîte 0,1 mol din fie care (este a.e.).

Scanned with OKEN Scanner

18. a) un amestec de 30,8 g dicarbonați de calciu și de magneziu se calcinează pînă cînd masa amestecului scade la 18,4 g.

Se cere compoziția amestecului (indicație — apa se consideră evaporată);

b) un amestec de 70,4 g carbonat și dicarbonat de fer se calcinează pînă cînd masa amestecului scade cu 34,4 g.

Se cere compoziția amestecului (indicație — apa se consideră evaporată și rezidiul calcinării este alcătuit din FeO).

R. a) cîte 0,1 mol din fiecare (este a.e.);
b) 0,3 mol $FeCO_3$ și 0,2 mol $Fe(HCO_3)_2$.

19. a) Se dă o probă de 100 g dolomită. La descompunerea termică a probei, rezultă 20,16 l CO_2 și un amestec de oxizi aflat în raportul molar: CaO: MgO = 4: 5.

Se cere compoziția și puritatea probei;

b) Se dă 136 g concentrat, care conține doi oxizi în raportul molar: FeO: Fe_2O_3 = 4:5. Amestecul de oxizi se dizolvă în 0,38 l soluție H_2SO_4 10 *n*.

Se cere compoziția și puritatea concentratului.

R. a) 0,4 mol $CaCO_3$ și 0,5 mol $MgCO_3$; 82%;
b) 0,4 mol FeO și 0,5 mol Fe_2O_3; 80%.

20. se dă un amestec de MgO, CuO și Fe_2O_3, în care, la 1 mol Fe_2O_4 se găsesc 2 mol CuO și 4 mol MgO. Amestecul conține 16,8 g metale (Mg, Cu și Fe). Se cere compoziția amestecului;

b) se dă un amestec de oxizi ai fierului, în care, la 1 mol Fe_3O_4 se găsesc 2 mol Fe_2O_3 și 3 mol FeO. Amestecul conține 112 g fer.

Se cere compoziția amestecului.

R. a) 0,2 mol MgO; 0,1 mol, CuO și 0,05 mol Fe_2O_3;
b) 0,6 mol FeO; 0,4 mol Fe_2O_3 și 0,2 mol Fe_3O_4.

21. a) 100 g amestec de FeO și Fe_2O_3 se reduc cu 38,08 l H_2;

b) un amestec de FeO și Fe_2O_3 se reduce cu 30,6 g aluminiu și din reacții rezultă 72,8 g. fer;

c) un amestec de CuO și Cu_2O se reduce cu 13,44 l H_2 (sau cu 1,2 echiv-g H) și din reacții rezultă 70,4 g cupru (sau 2,2 g echiv-g cupru);

d) un amestec de Al_2O_3 și MgO se reduce cu 8,96 l H_2; cei doi oxizi se găsesc în raportul de masă: Al_2O_3: MgO = 2,55: 1. Se cere compoziția amestecului.

R. a) 0,5 mol FeO și 0,4 mol Fe_2O_3;
b) 0,5 mol FeO și 0,4 mol Fe_2O_3;
c) 0,5 mol Cu_2O și 0,1 mol CuO;
d) 0,1 mol Al_2O_3 și 0,1 mol MgO amestec echimolecular.

Scanned with OKEN Scanner

22. Se dă un amestec A de 33 g dicarbonați de sodiu și de calciu. La calcinare, se pierd 12,4 g din masa inițială a amestecului (apa se consideră vaporizată).

Din reacție rezultă 4,48l CO_2 și un amestec B de carbonați. Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. (B) 0,1 mol Na_2CO_3 și 0,1 mol $CaCO_3$, amestece chimolecular;
(A)0,2 mol $NaHCO_3$ și 0,1 mol $Ca(HCO_3)_2$.

23. Se dă un amestec A de oxizi ai ferului, în raportul de masă:

$$FeO : Fe_2O_3 : Fe_3O_4 = 3 : 2 : 1.$$

La reducerea cu CO, rezultă 56 g fer și CO_2. CO_2 rezultat, se absoarbe în 0,2 l soluție S ce conține un a.e. de 124,8 g NaOH și KOH.

Se cere compoziția amestecurilor A și B și fără calcule, molaritatea soluției S, în raport cu fiecare din cei doi hidroxizi.

R. 0,3 mol FeO, 0,2 mol Fe_2O_3 și 0,1 mol Fe_3O_4;
1,3 mol NaOH și 1,3 mol KOH; în ambele cazuri $m = 6,5$.

24. 36 g concentrat care conține CuO și Cu_2O, este redus la metal cu 6,272 l H_2 și rezultă 24,32 g metal. Se cere compoziția amestecului de oxizi și puritatea concentratului.

R. 0,18 mol CuO și 0,1 mol Cu_2O; 80%.

25. La 78,4 g amestec de H_2SO_4 și H_3PO_4 se adaugă 125 g calcar. Din reacții rezultă săruri neutre și 20,272 l CO_2.

Se cere compoziția amestecului și puritatea calcarului.

R. 0,5 mol H_2SO_4 și 0,3 mol H_3PO_4; 76%.

26. Se dă 200 g concentrat care conține As_2S_3 și Sb_2S_3. La prăjirea concentratului rezultă 70,4 g amestec de oxizi în raportul de masă.

$$As_2O_3 : Sb_2O_4 = 99 : 77$$

Se cere:

a) compoziția amestecului de oxizi;
b) compoziția amestecului de sulfuri și raportul lor molar;
c) puritatea concentratului.

R. a) 0,2 mol As_2O_3 și 0,1 mol Sb_2O_4;
b) 0,2 mol As_2S_3 și 0,1 mol Sb_2S_3; 2 : 1;
c) 40%.

Scanned with OKEN Scanner

27. Se dă 132,75 g amestec de pirită și blendă, care la prăjire conduce la 80,6 g amestec de oxizi, în raportul molar:

$$Fe_2O_3 : ZnO = 1 : 3.$$

SO_2 rezultat la prăjire, se trece cantitativ în H_2SO_4, care se neutralizează cu 1 l soluție KOH.

Se cere:

a) compoziția amestecului de oxizi;
b) compoziția amestecului de sulfuri și raportul lor molar;
c) puritatea amestecului dat;
d) molaritatea soluției de KOH.

R. a) 0,2 mol Fe_2O_3 și 0,6 mol ZnO;
b) 0,4 mol FeS_2 și 0,6 mol ZnS; 2 : 3;
c) 80% și
d) $m = 2,8$.

28. Se prăjesc 490 g concentrat care conține PbS și Ag_2S. Rezultă 275 g amestec de oxizi, în raport molar:

$$PbO : Ag_2O = 1 : 2.$$

SO_2 rezultat la prăjire, se absoarbe în 100 cm^3 soluție de NaOH (se obține o sare acidă).

Se cere:

a) compoziția amestecului de oxizi;
b) compoziția amestecului de sulfuri;
c) puritatea concentratului;
d) molaritatea soluției de NaOH.

R. a) 0,4 mol PbO și 0,8 mol Ag_2O;
b) 0,4 mol PbS și 0,8 mol Ag_2S;
c) 60%;
d) $m = 12$.

29. Se dă 144 g amestec impur de sulfuri de cupru și cadmiu. La prăjire, rezultă 99,2 g amestec de oxizi, în raport de masă CuO : CdO = = 3 : 3,2. Cu SO_2 obținut la prăjire se prepară 200 cm^3 soluție H_2SO_4.

Se cere:

a) compoziția amestecului de oxizi;
b) compoziția amestecului de sulfuri;
c) puritatea amestecului de sulfuri;
d) normalitatea soluției de acid.

R. a) 0,6 mol CuO și 0,4 mol CdO;
b) 0,6 mol CuS și 0,4 mol CdS;
c) 80%;
d) $n = 10$.

Scanned with OKEN Scanner

30. Se dă 2 900 kg concentrat ce conține FeO și Fe_2O_3. Pentru reducerea la metal a amestecului de oxizi, se consumă 448 m^3 CO și din reacții rezultă 840 kg fer și CO_2. CO_2 se îmbuteliază în cilindri de oțel de 40 l capacitate, la 22,4 atm.

1/200 din CO_2 îmbuteliat, se absoarbe în v l soluție KOH 10 m.

Se cere:

a) compoziția amestecului de oxizi; să se arate dacă este a.e.;

b) puritatea concentratului;

c) numărul de cilindri necesar îmbutelierii CO_2;

d) volumul v al soluției de KOH.

R. a) cîte 5 kmol FeO respectiv Fe_2O_3; este a.e; b) 40%; c) 500 cilindri; d. 20 l soluție.

31. Se cere puritatea și compoziția unei probe de 39,1 g dolomit (considerat a.e), știind că CO_2 degajat la descompunera termică a probei, este absorbit într-o soluție ce conține 0,68 mol amestec de NaOH și KOH (și care cîntărește 33,6 g).

R. 11,2 g NaOH și 22,4 g KOH; 80%; 17 g $CaCO_3$ și 14,28 g $MgCO_3$.

32. Se dă 1500 kg amestec de FeO, Fe_2O_3 și $FeSO_4$, ce conține 20% steril. Cantitatea de sulf din amestec — aflat în $FeSO_4$ — este de 96 kg. La fiecare mol de FeO, se găsesc 2 mol Fe_2O_3.

Se cere compoziția amestecului.

R. 2 kmol FeO; 3 kmol $FeSO_4$; 4 kmol Fe_2O_3; 310 kg steril.

33. Se dă 142,4 g amestec A de FeS, Fe_2S_3 și FeS_2, în care componenții se găsesc în raportul molar:

$$FeS : Fe_2S_3 : FeS_2 = 3 : 1 : 2.$$

La prăjirea amestecului A, se obține un amestec de FeO și Fe_2O_3 (B). Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. (A) 0,6 mol FeS; 0,2 mol Fe_2S_3; 0,4 mol FeS_2; (B) 0,6 mol FeO; 0,4 mol Fe_2O_3.

34. Se dă 93 g amestec de trei combinații ale aluminiului, în raportul molar:

$$Al_4C_3 : Al(OH)_3 : Al_2O_3 = 2 : 3 : 4$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

a) compoziția amestecului;
b) volumul soluției H_2SO_4 39,69% cu $\rho = 1{,}3$ g/cm^3, care dizolvă amestecul.

R. a) 0,2 mol Al_4C_3; 0,3 mol $Al(OH)_3$; 0,4 mol Al_2O_3;
b) 769 cm^3 soluție.

35. Se dă 831 g amestecuri de NaCl, KCl și $BaCl_2$. Soluția amestecului, tratată cu $AgNO_3$, conduce la 10 mol pp(precipitat). După separare, la soluția rămasă, se adaugă H_2SO_4 și rezultă 466 g pp.

Se cere:

a) compoziția amestecului;
b) consumul de soluție $AgNO_3$ 0,5 *m*;
c) consumul de soluție H_2SO_4 9,8 %

R. a) 2mol NaCl; 4 mol KCl; 2 mol $BaCl_2$;
b) 20 l soluție $AgNO_3$;
c) 2 kg soluție H_2SO_4.

36. La o soluție ce conține 4,79 g amestec de NaCl, KNO_3 și $Ba(NO_3)_2$ se adaugă o soluție H_2SO_4 0,05 *m* și rezultă 2,33 g pp. În soluția rămasă, se adaugă 500 cm^3 soluție $AgNO_3$ 0,06 *m* și rezultă 2,87 g pp.

Se cere:

a) compoziția amestecului;
b) consumul de H_2SO_4 și de $AgNO_3$;
c) numărul de mol $AgNO_3$ neconsumat.

37. 62,3 g amestec de NaCl, KCl și $BaCl_2$, se dizolvă în apă. Pentru precipitarea ionilor Cl^-, se consumă A cm^3 soluție $AgNO_3$ 0,2 *m* și rezultă 114,8 g pp.

Aceeași soluție de săruri, tratată cu B cm^3 soluție H_2SO_4 0,2 *m* conduce la 23,3 g pp.

Se cere:

a) compoziția amestecului;
b) volumul A al soluției de $AgNO_3$;
c) volumul B al soluției de H_2SO_4.

R. a) 11,7 g NaCl; 29,3 g KCl; 20,8 g $BaCl_2$;
b) A = 400 cm^3;
c) B = 50 cm^3.

Scanned with OKEN Scanner

38. Se dă un aliaj Na—K—Ca. În reacție cu apa, aliajul eliberează 13,44 l H_2 și rezultă 0,9 mol amestec de hidroxizi (52,6 g).

Se cere:

a) compoziția amestecului de hidroxizi;

b) compoziția aliajului;

c) raportul volumetric al cantităților de gaze eliberate în cele trei reacții.

R. a) 8 NaOH; 22,4 g KOH; 22,2 g $Ca(OH)_2$;
b) 4,6 g Na; 15,6 g K; 12 g Ca;
c) 1 : 2 : 3.

39. Se dă 76,8 g amestec A de FeO, Fe_2O_3 și Fe_3O_4. La reducerea amestecului A cu 29,12 l CO se obțin 56 g fer și dioxid de carbon. CO_2 se absoarbe în 1 l soluție S ce conține un amestec B de 116,8 g de hidroxizi aflați în raportul de masă:

$$NaOH : KOH = 9 : 4.$$

Se cere:

a) compoziția amestecului A și raportul molar al componenților;

b) compoziția amestecului B;

c) molaritatea soluției S în raport cu fiecare din cei doi hidroxizi.

R. a) 0,3 mol FeO; 0,2 mol Fe_2O_3; 0,1 mol Fe_3O_4; 3 : 2 : 1;
b) 1,8 mol NaOH și 0,8 mol KOH;
c) 1,8 mol NaOH și 0,8 mKOH.

40. Se dă m g amestec A de CaH_2 și NaH care cu apa eliberează 33,6 l H_2 și un amestec B de hidroxizi în raport molar: $Ca(OH)_2$: : NaOH = 4 : 7. Amestecul B se neutralizează cu v cm^3 soluție H_2SO_4 10 n. H_2 degajat (33,6 l) reduce un amestec C de CuO și FeO, cu masa de 114,4 g și în raportul de masă:

$$CuO : FeO = 8 : 6,3.$$

Se cere:

a) compoziția amestecului B;

b) compoziția amestecului A și masa m.

c) volumul v și volumele v_1 și v_2 de acid consumat pentru fiecare hidroxid;

d) compoziția amestecului C și numărul de mol H_2 consumat pentru fiecare oxid.

R. a) 0,4 mol $Ca(OH)_2$ și 0,7 mol NaOH;
b) 0,4 mol CaH_2 și 0,7 mol NaH; m = 33,6 g;
c) v_1 = 80 cm^3, v_2 = 70 cm^3 și v = 150 cm^3;
d) 0,8 mol CuO și 0,7 mol FeO;
0,8 mol H_2 (pt. CuO) și 0,7 mol (pt. FeO).

Scanned with OKEN Scanner

41. a) 25 cm^3 soluție ce conține un amestec de acid sulfuric și acid fosforic, se neutralizează cu 35 cm^3 soluție KOH $2m$. Din reacții rezultă 5,6 g amestec de săruri neutre.

Se cere compoziția amestecului de acizi și molaritatea soluției, în raport cu fiecare acid;

b) 20 cm^3 soluție ce conține un amestec de NaOH și KOH se neutralizează cu 55 cm^3 soluție H_2SO_4 $2n$.

Din reacții rezultă 9,41 g amestec de săruri neutre.

Se cere compoziția amestecului de hidroxizi și molaritatea soluției, în raport cu fiecare hidroxid.

c) 10 cm^3 soluție ce conține un amestec de HCl și H_2SO_4 este neutralizat cu 8 cm^3 soluție NaOH 1 m.

Din reacții rezultă 0,5 g amestec de săruri neutre.

Se cere compoziția amestecului de acizi și molaritatea soluției în raport cu fiecare acid.

R. a) 0,02 mol H_2SO_4 (1,96 g) și 0,01 mol H_3PO_4 (0,98 g) (H_2SO_4) $m = 0,8$ și (H_3PO_4) $m = 0,4$;
b) 0,01 mol NaOH (0,4 g) și 0,1 mol KOH (5,6 g) (NaOH) $m = 0,5$ și (KOH) $m = 5$;
c) 0,00544 mol HCl (0,19856 g) și 0,00128 mol H_2SO_4 (0,12544 g).
(HCl) $m = 0,544$ și (H_2SO_4) $m = 0,128$.

42. x g aliaj Al—Cu se tratează cu y g soluție NaOH 40%. Se degajă 6,72 l gaz. Aceeași cantitate de aliaj, tratată cu z g soluție H_2SO_4 49%, deplasează 7,28 l amestec de gaze.

Se cere x, y și z.

R. $x = 5,4$ g Al + 1,6gCu = 7galiaj,
$y = 20$ g și $z = 70$ g.

43. La tratarea unei alame cu NaOH, se degajă 11,2 l H_2. Partea nedizolvată (după filtrare) se dizolvă total în 40 g soluție H_2SO_4 49%, în prezență de aer (O_2).

Se cere:
a) să se scrie ecuațiile reacțiilor;
b) compoziția procentuală a aliajului;
c) masa $CuSO_4$, $5H_2O$ rezultat.

R. a) $Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$
$Cu + H_2SO_4 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{4H_2O} CuSO_4 \cdot 5H_2O$
b) 71,7% zinc și 28,2% cupru;
c) 50 g.

Scanned with OKEN Scanner

44. a) un amestec de CaC_2 și Ca metalic, în reacție cu apa, deplasează un amestec de gaze ce conține 50% vol. H_2.

Se cere compoziția în % mol și % masă, a amestecului dat.

b) un amestec de FeS și Fe metalic, în reacție cu HCl, eliberează un amestec de gaze, ce conține 90,9% vol H_2S.

Se cere compoziția, în % mol și % masă, a amestecului dat.

R. a) CaC_2 50% mol și 61,5% masă;
Ca 50% mol și 38,5% masă;
b) FeS 90,9% mol și 94% masă;
Fe 9,1% mol și 6% masă.

45. 1,6 g soluție ce conține HCl și NaCl se neutralizează cu 65 cm^3 soluție NaOH 0,1 *n*, după care în soluția neutră rezultată, se determină ionul clorură cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1 *n*, folosind 80,4 cm^3. Să se calculeze concentrația procentuală în HCl și NaCl a soluției.

46. Un amestec de sulfură de zinc (II) și fer se tratează cu HCl, rezultînd un amestec gazos cu 90,9% vol. H_2S. Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului inițial.

R. 94% FeS; 6% Fe.

47. Peste 9,44 g amestec de Fe, FeO, Fe_2O_3 încălzit, se trece un curent de H_2. În urma reacției, rezultă 7,84 g Fe și 1,8 g apă. Dacă se introduce această cantitate de amestec în soluție de $CuSO_4$, masa amestecului crește la 9,92 g. Se cere:

a) compoziția procentuală a amestecului (% masă, % mol);

b) volumul de HCl 10% cu $\rho = 1{,}05$ g/cm^3 necesar dizolvării complete a amestecului;

c) volumul gazului rezultat conform reacțiilor de la punctul b.

0,06 moli Fe = $0{,}06 \cdot 56 = 3{,}36$

0,04 moli FeO = $0{,}04 \cdot 72 = 2{,}88$

0,02 moli Fe_2O_3 = $0{,}02 \cdot 160 = 3{,}20$.

48. 0,5 g aliaj Cu—Al se tratează cu o soluție de NaOH. Gazul rezultat reacționează cu o soluție de $AsCl_3$, cu un conținut în As de O, 0,6g.

Se cere:

a) ecuațiile reacțiilor chimice;

b) compoziția % a aliajului;

c) ce cantitate de H_2SO_4 40% va reacționa cu cuprul din aliaj.

49. 2,5 g amestec impur de oxizi, conțin componenții în raportul de masă: CuO: FeO = 10: 9.

Scanned with OKEN Scanner

Amestecul de oxizi se dizolvă în 20 cm^3 soluție HCl 10 *m*. Se cere compoziția amestecului de oxizi și puritatea amestecului dat. Să se rezolve și aritmetic.

R. 0,05 mol CuO și 0,05 mol FeO (amestec echimolecular); puritatea —80%.

50. 25,6 g amestec de sulfuri de Ca(II), de Fe(II) și de Cu(II), conțin 9,6 g sulf. Ca reprezintă 1/3 părți masă din suma (Fe + Cu).

Se cere compoziția amestecului de sulfuri și cantitățile de Fe și de Cu. Discuție.

R. 0,1 mol CaS; 0,1 mol FeS; 0,1 mol CuS. (amestec echimolecular); 45,6 g Fe și 6,4 g Cu.

51. A. 32 g amestec de oxid feric și oxid cupric, se reduc cu 11,2 l H_2. Se cere compoziția amestecului. Discuție.

B. 16 g amestec de oxid cupric și oxid de magneziu, se reduc cu 6,72 l H_2. Se cere compoziția amestecului. Discuție.

R. A. 0,1 mol Fe_2O_3 (16 g) și 0,2 mol CuO (16 g).
B. 0,1 mol CuO (8 g) și 0,2 mol MgO (8 g).

52. A. 36 g amestec de sulfați de Mg (II) și de Ti(IV), conțin cele două metale în raportul de masă:

$$Mg : Ti = 1 : 2.$$

Se cere compoziția amestecului de sulfați.

B. Un amestec de sulfați de Mg și de Cu conține:

1,92 g S și 2,24 g metale (Mg și Cu).

Se cere compoziția amestecului de sulfați, raportul de masă și raportul molar Mg/Cu în amestec.

R. A. 12 g $MgSO_4$ g $Ti(SO_4)_2$;
B. 0,04 mol $MgSO_4$ și 0,02 mol $CuSO_4$;
— raport de masă Mg/Cu = 3/4;
— raport molar Mg/Cu = 2/1.

53. A. Se dă 10 g amestec de MgO și Fe_2O_3 care se reduc cu H_2. H_2 necesar, reduce 15,2 g a.e. de FeO și CuO. Se cere compoziția celor două amestecuri.

Scanned with OKEN Scanner

B. Se dă 10,08 g amestec de FeO și Cu_2O care se reduc cu CO. CO necesar, reduce 4,8 g a.e. de CuO și Fe_2O_3. Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. a) 7,2 g FeO și 8 g CuO
— 0,05 mol MgO resp. Fe_2O_3 (este a.e.);
b) 1,6 g CuO și 3,2 g Fe_2O_3
—0,02 mol FeO și 0,06 mol Cu_2O.

54. Se cere compoziția unui amestec de 48 g MgO, CuO și Fe_2O_3 care conține 9,072 l oxigen și care se reduce cu 15,68 l H_2.

R. 0,4 mol MgO . . . . (16 g);
0,2 mol CuO . . . . (16 g);
0,1 mol Fe_2O_3 . . . (16 g).

55. A. Un amestec conține la 1 mol Fe_3O_4, 2 mol Fe_2O_3 și 4 mol FeO. Amestecul conține 6,16 g **Fe** (sau 2,24 g O). Se cere compoziția amestecului.

B. Un amestec conține la 6 mol MgO, 4 mol $MgCO_3$ și 2 mol $MgSO_4$. Amestecul conține 28,8 g **Mg** (sau 19,2 g **O**). Se cere compoziția amestecului.

C. Un amestec conține la 1 mol $CaSO_4$, 1,5 mol $CaCO_3$ și 2 mol CaO. Amestecul conține 1,8 g **Ca** (sau 0,72 g **O**). Se cere compoziția amestecului.

D. Un amestec conține la 1 mol Fe_2O_3, 2 mol CuO și 4 mol MgO. Amestecul conține 16,8 g metale (Fe + Cu + Mg). Se cere compoziția amestecului.

R. A. 0,01 mol Fe_2O_4; 0,02 mol Fe_2O_3; 0,04 mol FeO;
B. 0,6 mol MgO; 0,4 mol $MgCO_3$; 0,2 mol $MgSO_4$;
C. 0,01 mol $CaSO_4$; 0,015 mol $CaCO_3$; 0,02 mol CaO;
D. 0,05 mol Fe_2O_3; 0,1 mol CuO; 0,2 mol MgO.

56. a) Se dă 25 g amestec de **Ca** și CaH_2 (A). În reacție cu apa, **A** eliberează H_2 necesar reducerii a 66 g a.e. de CuO și MgO (*B*). Se cere compoziția celor două amestecuri.

b) Se dă 19 g amestec (**A**) de CaH_2 și CaC_2. În reacție cu apa, **A** eliberează un amestec **B** de gaze. Unul din gaze reduce 32 g a.e. (**C**) de

Scanned with OKEN Scanner

CuO și TiO_2. Celălalt gaz se arde incomplet la D g negru de fum. Se cere compoziția amestecurilor **A**, **B**, și **C** și cantitatea **D** de negru de fum.

R. A. (B) 44 g CuO și 22 g MgO;
— (A) 0,1 mol Ca (4 g) și 0,5 mol CaH_2 (21 g).
B. (C) 16 g CuO și 16 g TiO_2;
— (A) 0,3 mol CaH_2 (12,6 g) și 0,1 mol CaC_2 (6,4 g).
— (B) 0,6 mol H_2 și 0,1 mol C_2H_2;
— (D) 2,4 g negru de fum.

57. A. 11,2 l H_2 reduc la metale 32 g amestec de oxid cupric și oxid feric. Se cere compoziția amestecului.

B. 11,2 l CO reduc la metale 30,4 g amestec de oxid feros și oxid feric. Se cere compoziția amestecului.

C. 1,344 l H_2 reduc la metale 8 g amestec de oxid cupros și oxid cupric. Se cere compoziția amestecului .

R. a) 16 g CuO și 16 g Fe_2O_3;
b) 14,1 g FeO și 16 g Fe_2O_3;
c) 7,2 g Cu_2O și 0,8 g CuO.

58. 6,72 l H_2 reduc la metale:

a) un amestec de MgO, CuO și FeO;

b) 19,2 g amestec de MgO ,CuO și FeO, știind că MgO și CuO se găsesc în raportul de masă 1 : 2—discuție.

Se cere compoziția amestecului.

R. *a* și *b*. 4 g MgO; 8 g CuO; 7,2 g FeO.

59. A. 8,96 l H_2 reduc la metale:

a) 30,4 g amestec de CuO și FeO;

b) un amestec de CuO și FeO.

B. 3,136 l H_2 reduc la metale:

a) un amestec de oxizi în raport molar:

$$CuO : CdO = 2 : 5.$$

b) un amestec de oxizi în raport de masă:

$$CuO : CdO = 1 : 4.$$

C. 5,6 l H_2 reduc la metale:

a) un amestec de CuO și Fe_2O_3 în care, metalele sînt în raportul de masă Cu : Fe = 8 : 7.

b) 16 g amestec de CuO și Fe_2O_3.

Scanned with OKEN Scanner

D. 17,92 l CO reduc la metale:
a) un amestec de Fe_3O_4 și Mn_3O_4;
b) 46,1 g amestec de Fe_3O_4 și Mn_3O_4
Se cere compoziția celor două amestecuri—discuție.

R. A. 16 g CuO și 14,4 g FeO, în ambele cazuri;
B. 3,2 g CuO și 12,8 g CdO, în ambele cazuri;
C. 8 g CuO și 8 g Fe_2O_3, în ambele cazuri;
D. 22,9 g Mn_3O_4 și 23,2 g Fe_3O_4, în ambele cazuri.

60. A. 12 g aliaj Al—Mg se dizolvă în 49 cm^3 soluție H_2SO_4 50% cu $\rho = 1{,}4$ g/cm^3. Se cere raportul Al/Mg în aliaj.
B. 12 g aliaj Cu—Fe se dizolvă în 150 cm^3 soluție H_2SO_4 2*m*. Se cere raportul Cu/Fe în aliaj și compoziția (în % mol) a amestecului de gaze rezultat.

R. A. Al//Mg = 10,8/1,2 = 9/1;
B. Cu/Fe = 6,4/5,6 = 8/7;
— cîte 50% mol SO_2 și H_2.

61. a) se dă 46,4 g amestec de FeO, Fe_2O_3 și Fe_3O_4 care conține:

33,6 g Fe și 12,8 g O

b) se dă 4 g amestec de CuS, Cu_2S și $CuFeS_2$ care conține:

25,6 g Cu și 12,8 g S

Se cere compoziția amestecului; să se arate dacă este a.e.

R. a) cîte 0,1 mol din fiecare oxid; este a.e.
b) cîte 0,1 mol din fiecare sulfură; este a.e.

62. Un amestec de 40 g MgO, CuO, $MgSO_4$ și $CuSO_4$ conține:
12,8 g Cu, 4,8 g Mg, 6,4 g S.
Se cere compoziția amestecului și raportul molar și raportul de masă al componenților.

R. — cîte 0,1 mol; este a.e.
— r. molar 1 : 1 : 1 : 1;
— r. masă 1 : 2 : 3 : 4.

63. Un amestec de CaH_2 și KH, în reacție cu apa, eliberează H_2 necesar reducerii unui a.e. de 72 g CuO și Fe_2O_3.
Se cere compoziția celor două amestecuri.

R. — cîte 0,3 mol CuO și Fe_2O_3 (este a.e.);
— cîte 04 mol CaH_2 și KH (este a.e.);

Scanned with OKEN Scanner

64. Se dă 16 g amestec **A** de MgO, TiO_2, CuO și Fe_2O_3. Amestecul conține:

50% amestec **B** de MgO și TiO_2 și
50% amestec **C** de CuO și Fe_2O_3.

Amestecurile **B** și **C** sînt amestecuri oarecare și conțin componenții în raportul de masă 1 : 1.

Se cere compoziția amestecului **A**, prin raportul de masă și raportul molar al componenților.

R. — r. molar 4 : 2 : 2 : 1;
— r. masă 1 : 1 : 1 : 1 : 1.

65. Se dă 18 g amestec **A** de MgO, CuO, $MgSO_4$ și $CuSO_4$. Cei doi oxizi (MgO și CuO) formează un amestec **B** de 4 g (amestec oarecare) în raport de masă 1 : 1.

Cei doi sulfați ($MgSO_4$ și $CuSO_4$) formează un a.e. **C**.

Se cere compoziția amestecului **A**, prin raportul molar și raportul de masă al componenților.

R. — r. molar 2 : 1 : 2 : 2;
— r. masă 1 : 1 : 3 : 4.

3.4.3. *Calcule cu puritatea substanțelor*

3.4.3.1. **Rezolvarea problemelor cu puritatea substanțelor. Aplicații rezolvate.** Calculele cu puritatea substanțelor au largi aplicații în controlul fabricației și în controlul calității produselor, în industria chimică, în metalurgie fiind curent utilizate în laboratoarele de analize, încercări și control tehnic.

În general, rezolvarea acestui tip de calcule pornește de la un calcul teoretic (pe substanța pură), al cărui rezultat se compară cu datele practice din enunț.

Puritatea substanțelor se poate exprima în multe moduri și în numeroase cazuri rezolvarea se poate face pe două căi.

Exemplul 1.

Se cere puritatea unei probe de piatră de var, știind că:

a) proba conține 33,6 % oxid de calciu, respectiv 22% dioxid de carbon;

b) la descompunerea termică a unei probe de 20 g rezultă 3,584 l gaz;

c) din reacția a 40 g probă cu soluția unui acid, rezultă 6,72 l gaz;

Scanned with OKEN Scanner

d) oxidul metalic rezultat la descompunerea termică a 200 g probă se dizolvă în 640 cm^3 soluție de HNO_3 5 *m*;

e) oxidul de calciu obținut la descompunerea termică a 20 g probă formează 13,6 g amestec echimolecular cu oxidul cupric;

f) gazul rezultat la descompunerea termică a 50 g probă este absorbit complet în 60 cm^3 soluție de KOH 10 *n*;

g) carbonatul de magneziu conținut ca impuritate în 40 g probă conține 2,8 g metal.

Rezolvare.

a) teoretic, $CaCO_3$ conține: $56 \times 100/100 = 56\%$ CaO
puritatea probei: $33,6 \times 100/56 = 60\%$
și cealaltă variantă: teoretic, $CaCO_3$ conține: $44 \times 100/100 = 44\%$ CO_2
puritatea probei: $22 \times 100/44 = 50\%$

b) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
teoretic, 20 g $CaCO_3$ eliberează:

$$20 \times 22,4/100 = 4,48 \text{ l } CO_2$$

puritatea probei: $3,584 \times 100/4,48 = 80\%$
Altă cale
teoretic, 3,584 l CO_2 provin din: $3,584 \times 100/22,4 + 16$ g $CaCO_3$
puritatea probei: $16 \times 100/20 = 80\%$

c) $CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$
teoretic, din 40 g $CaCO_3$ se obțin: $40 \times 22,4/100 = 8,96$ l CO_2
puritatea probei: $6,72 \times 100/8,96 = 75\%$
Altă cale
teoretic, 6,72 l CO_2 se obțin din: $6,72 \times 100/22,4 = 30$ g $CaCO_3$
puritatea probei: $30 \times 100/40 = 75\%$

d) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow$
$CaO + 2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$
teoretic, la 200 g $CaCO_3$ corespunde un consum de:

$$200 \times 2 \times 63/100 = 252 \text{ g } HNO_3$$

iar soluția dată conține: $63 \times 5 \times 640/1000 = 201,6$ g HNO_3
puritatea probei: $201,6 \times 100/252 = 80\%$
Altă cale
teoretic, consumul de 201,6 g HNO_3 corespunde la un conținut de: $201,6 \times 100/2 \times 63 = 160$ g $CaCO_3$
puritatea probei: $160 \times 100/200 = 80\%$

Scanned with OKEN Scanner

e) în amestecul echimolecular CaO—CuO

$$\begin{cases} x + y = 13{,}6 \\ x : y = 56 : 80 = 7 : 10 \text{ de unde:} \end{cases}$$

$$x = 5{,}6 \text{ g CaO și } y = 8 \text{ g CuO}$$

teoretic, 5,6 g CaO se găsesc în: $5{,}6 \times 100/56 = 10$ g $CaCO_3$
puritatea probei: $10 \times 100/20 = 50\%$
f) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \uparrow$
$CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$
soluția de KOH conține: $56 \times 10 \times 60/100 = 33{,}6$ g KOH
teoretic, 50 g $CaCO_3$ conduc la un consum de:

$$50 \times 2 \times 56/100 = 56 \text{ g KOH}$$

puritatea probei: $33{,}6 \times 100/56 = 60\%$
Altă cale.
teoretic, 33,6 g KOH corespund la un conținut de:

$$33{,}6 \times 100/2 \times 56 = 30 \text{ g } CaCO_3$$

puritatea probei: $30 \times 100/50 = 60\%$
g) 2,8 g Mg se găsește în: $2{,}8 \times 84/24 = 9{,}8$ g $MgCO_3$
puritatea probei: $(40 - 9{,}8) \times 100/40 = 75{,}5\%$
Este de observat că puritatea probei de piatră de var a fost determinată în funcție de:
— conținutul procentual al probei în CaO, respectiv în CO_2 (a);
— volumul de CO_2 rezultat la descompunerea termică a probei (b,f);
— volumul de CO_2 deplasat la reacția probei cu un acid (c);
— masa CaO conținut în probă (d, e);
— masa $MgCO_3$ conținut ca impuritate în probă (g).
Unele probleme cu puritatea substanțelor pot fi rezolvate și pe cale aritmetică.

Exemplul 2.

10 g concentrat de cupru, conține doi oxizi în raportul molar:

$$CuO : Cu_2O = 4 : 3$$

Amestecul de oxizi se dizolvă în 26 cm^3 soluție HNO_3 10 *m*, iar din reacții rezultă azotat cupric
Se cere compoziția amestecului de oxizi și puritatea concentratului.

Rezolvare. Soluția algebrică.

$CuO + 2HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$
$Cu_2O + 6HNO_3 \longrightarrow 2Cu(NO_3)_2 + NO_2 + 3H_2O$
. *m* $HNO_3 = 63 \times 10 \times 26/1000 = 16{,}38$ g .... 0,26 mol

Scanned with OKEN Scanner

notații: x — nr. mol CuO și y — nr. mol Cu_2O

$$\text{și} \begin{cases} x : y = 4 : 3 \\ 2x + 6y = \dfrac{16,38}{63} = 0,26 \end{cases}$$

de unde:

$x = 0,04$ mol CuO ... 3,2 g
$y = 0,03$ mol Cu_2O ... 4,32 g

$$\text{puritatea} = \frac{3,2 + 4,32}{10} \times 100 = 75,2\%$$

Rezolvare. Soluția aritmetică.

$$\begin{cases} 4 \text{ mol CuO } (4 \times 80 \text{ g}) \ldots 3 \text{ mol } Cu_2O \ (3 \times 144 \text{ g}) \ldots 26 \text{ mol } HNO_3 \ (26 \times 63 \text{ g}) \\ x \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots y \ldots\ldots\ldots\ldots 0,26 \text{ mol } (16,38 \text{ g}) \end{cases}$$

de unde:

$x = 3,2$ g CuO
$y = 4,32$ g Cu_2O

$$\text{puritatea} = \frac{3,2 + 4,32}{10} \times 100 = 75,2\%$$

0,26 mol (16,38 g)

3.4.3.2. Exerciții propuse

1. Se cere puritatea unei probe de *calcar*, știind că:
a) proba conține 50% CaO;
b) la descompunerea termică a 1 kg probă, rezultă 200 l CO_2;
c) din reacția a 10 g probă, cu un acid, rezultă 1,792 l CO_2;
d) CaO rezultat la descompunerea termică a 10 g probă, se dizolvă în 7,35 g H_2SO_4;
e) CO_2 eliberat la descompunerea termică a 50 g probă, este absorbit în 16 g NaOH (se obține o sare acidă).

R. a) 89%;
b) 89%;
c) 80%;
d) 75%;
e) 80%.

Scanned with OKEN Scanner

2. Se cere puritatea unei probe de *dolomit*, știind că:

a) la descompunerea termică a 4,6 g probă, se obțin 40 mmol CO_2;

b) CO_2 rezultat la descompunerea termică a 23 g probă reacționează cu 1/10 mol $Ca(OH)_2$ (se obține o sare acidă);

c) la calcinarea unei probe de 920 g, masa ei scade cu 352 g;

NOTA. în cazurile a, b, și c, dolomita se consideră amestec echimolecular.

d) se descompune termic o probă de 25 g și unul din oxizi bazici rezultați, în reacție cu apa, conduce la o bază ce se neutralizează cu 11,76 g H_2SO_4.

R. în toate cazurile, 80%.

3. Se cere: puritatea unei probe de *magnezită*, știind că:

a) CO_2 eliberat la descompunerea termică a 10,5 g probă este absorbit în 20 l soluție $Ca(OH)_2$ 0,01 *n*;

b) CO_2 rezultat la descompunerea termică a 10,8 g probă reacționează cu 5,6 g KOH (se obține o sare acidă);

c) la tratarea unei probe de 30 g cu 300 cm^3 soluție H_2SO_4 1*n*, excesul de acid se neutralizează cu 25,5 cm^3 soluție de KOH 0,8 *n*;

d) MgO obținut la descompunerea termică a 28 g probă formează 24 g amestec echimolecular cu oxidul cupric;

e) la descompunerea termică a unei probe, masa ei scade cu 44%

R. a) 80%;
b) 78%;
c) 38,4%;
d) 60%;
e) 92%.

4. Se cere puritatea unei probe de *carbid*, știind că:

a) prin reacție cu apa, 1 kg probă eliberează 14 mol gaz;

b) o probă de 0,64 g, eliberează 5 mmol gaz;

c) CaO conținut ca impuritate în 10 g probă se dizolvă în 4,5 g HNO_3;

d) CaO conținut ca impuritate în 28 g probă, se dizolvă în 1/5 echiv-g H_2SO_4;

e) $Ca(OH)_2$ obținut pornind de la 64 g probă, este neutralizat cu 160 cm^3 soluție H_2SO_4 10 *n*.

R. a) 90%;
b) 50%;
c) 80%;
d) 80%;
e) 80%.

Scanned with OKEN Scanner

5. Se cere puritatea unei probe de *piatră vînătă*, știind că:
a) proba conține 20% metal;
b) proba conține 32% apă;
c) după îndepărtarea apei, se obțin 56% sare anhidră.

R. a) 78%;
b) 89%;
c) 87,5%.

6. Se cere puritatea unei probe de *țipirig*, știind că:
a) proba conține 26% NH_3, respectiv 60% HCl;
b) în reacția a 53,5 g probă cu hidroxidul de sodiu, se consumă 0,75 mol NaOH;
c) din reacția a 10,7 g probă cu NaOH rezultă 3,584 l NH_3.

R. a) 82% respectiv 90%;
b) 75%;
c) 80%.

7. Se cere puritatea unei probe de *cărbune*, știind că:
a) la arderea unei probe de 6 kg, se consumă 28 m^3 aer (cu 20% vol. O_2);
b) la arderea unei probe de 6 kg, rezultă 8,96 m^3 CO_2;
c) CO_2 rezultat la arderea a 6 g probă, se absoarbe în 100 cm^3 soluție NaOH 5 *m*.

R. a) 50%;
b) 80%;
c) 50%.

8. Se cere puritatea unei probe de *gaz natural* (gaz metan), știind că:
a) la descompunerea termică a 1m^3 probă, rezultă 510 g negru de fum;
b) la descompunerea termică a 498 l probă, rezultă 40 mol H_2;
c) H_2 rezultat la descompunerea termică a 11,2 l probă, reduce 24 g amestec echimolecular de Fe_2O_3 și CuO.
d) C rezultat la descompunerea termică a 4,76 l probă, reduce 10 g amestec de FeO și Fe_2O_3 (din această reacție rezultă CO și 7,28 g metal).

R. a) 95%; b) 90%; c) 80%; d) 80%.

9. Se cere puritatea unei probe de 30 g *pirită*, știind că la prăjirea probei:
a) se consumă 30,8 l aer (cu 20% vol. O_2);
b) rezultă 4,48 l SO_2;

Scanned with OKEN Scanner

c) se obţin 0,05 mol Fe_2O_3;
d) prin prelucrarea SO_2, se obţin 39,2 g soluţie H_2SO_4 50%;
e) Fe_2O_3 obţinut se reduce cu 0,15 mol H_2.

R. în toate cazurile — 40%.

10. Se cere puritatea unei probe (concentrat) de *pirită*, ştiind că:
a) la prăjirea a 60 kg probă se consumă 1232 m^3 aer (cu 1/5 vol. O_2);
b) la prăjirea a 48 kg probă se obţin 10,752 m^3 SO_2;
c) prin prelucrarea (cu $\eta = 100\%$) a gazului rezultat la prăjirea a 96 kg probă se obţine 125,44 kg soluţie H_2SO_4 50%;
d) oxidul metalic rezultat la prăjirea unei probe de 2,4 g se dizolvă în 3 cm^3 soluţie H_2SO_4 10 *n*.

R. a) 80%; b) 60%; c) 40%; d) 50%.

11. Se cere puritatea unei probe (concentrat) de 23 g *calcopirită*, ştiind că:
a) la prăjirea probei rezultă 100 mmol gaz;
b) cele două metale conţinute alcătuiesc 6 g amestec echimolecular;
c) cele două sulfuri conţinute alcătuiesc un amestec echimolecular ce conţine 3,2 g sulf;
d) cele două sulfuri conţinute alcătuiesc un amestec echimolecular care conţine 4,4 g FeS;
e) la prăjirea celor două sulfuri conţinute se obţin 7,6 g amestec echimolecular de oxizi (CuO şi FeO);
f) cei doi oxizi rezultaţi la prăjirea probei, alcătuiesc un amestec echimolecular ce conţine 4 g CuO.

R. în toate cazurile — 40%.

12. Se dă o probă de 32 g *concentrat de cupru* care conţine sulfură cuproasă. Se cere puritatea probei, ştiind că:
a) proba conţine 0,2 atom-g cupru;
b) oxidul rezultat la prăjirea probei, se reduce la metal, cu 2,24 l CO;
c) prin prelucrarea (cu $\eta = 100\%$) a SO_2 rezultat la prăjire, se obţin 100 cm^3 soluţiie H_2SO_4 2*n*;
d) la prăjirea probei, se consumă 16,8 l aer (cu 1/5 vol. O_2)

R. în toate cazurile — 50%.

13. A. Se cere puritatea unei probe de *zinc tehnic*, ştiind că:
a) metalul conţinut în 10 g probă se dizolvă în 109,5 g soluţie HCl 10%;
b) 1,44 kg probă deplasează 0,448 m^3 H_2 dintr-o soluţie de acid.

Scanned with OKEN Scanner

B. O probă de 1,5 kg zinc tehnic tratată cu 10 kg soluție HCl, deplasează 0,02 kmol H_2. Se cere concentrația soluției de acid și puritatea probei.

C. Se tratează 51,26 g zinc cu un exces de HCl. H_2 degajat reduce 65 g probă de oxid cupric, la 50,24 g metal.
Se cere echiv-g Zn și puritatea probei de oxid cupric.

R. A. a) 97,5%; b) 90%:
B. 14,6 %; 87%.
C. 32,6%; 96%.

14. Să se determine conținutul procentual de carbon al unei probe de *oțel*, știind că:

a) pentru arderea carbonului conținut în 5 g probă, la CO_2, se consumă 0,25 l aer (cu 20% vol. O_2).

b) la arderea în aer a 5 g probă, rezultă 2,27 mmol CO_2;

c) carbonul conținut în 1 kg probă este trecut în CO_2, care este absorbit în 166 cm^3 soluție NaOH 2 m;

d) 2,828 g probă se dizolvă într-o soluție de acid și se degajă 1,121 H_2.

R. a) ~0,52% C; c) 0,2% C;
b) ~0,54 % C; d) ~1% C.

15. Se descompun termic 10 g *dolomită* și se obțin:
1/20 mol CaO, 0,05 mol MgO, 2,24 l CO_2.
Se cere compoziția și puritatea probei.

R. 20% Ca; 12% Mg; 12%C; 48% O; puritatea 92%.

16. Se cere puritatea unei probe de:

a) *hidrură de calciu*, dacă din reacția cu apa a 0,42 g probă rezultă 224 cm^3 gaz;

b) carbură de aluminiu, dacă 1,44 g probă, cu apa, deplasează 0,336 l gaz.

R. a) 50%; b) 50%.

17. Se cere puritatea unei probe de:

a) *sare de bucătărie*, dacă NaCl din 1,17 g probă este precipitat de 36 cm^3 soluție $AgNO_3$ 0,5 *n*;

b) *sare de bucătărie*, dacă din reacția a 58,5 g probă cu H_2SO_4 rezultă 0,9 mol HCl;

c) *sodă cristalizată*, dacă NaCl conținut ca impuritate în 40 g probă, se dizolvă în 68 mmol H_2SO_4;

d) *sodă caustică*, dacă baza conținută în 5 g probă deplasează 0,1 mol NH_3 din clorura de amoniu.

R. a) 90%; b) 90%; c) 80%; d) 80%

Scanned with OKEN Scanner

18. Se cere puritatea unei probe de:

a) *fluorină*, dacă din reacția a 115 g probă, cu 250 g soluție H_2SO_4 49%, rezultă 2,5 mol HF;

b) *salpetru de Chile*, dacă HNO_3 obținut din 10 g probă se neutralizează cu 20 cm^3 soluție KOH 5 *n*;

c) *anhidrit*, dacă la calcinarea a 510 g probă rezultă 67,2 SO_2;

d) *anhidrit*, dacă SiO_2 conținut ca impuritate în 20 g probă conține 1,86 g siliciu.

R. a) 85%; b) 85%; c) 80%; d) 80%.

19. Din analiza unui mineral de cupru, s-a obținut 2,1% Cu, sub formă de calcopirită (ce conține $CuFeS_2$). Se cere conținutul de calcopirită în mineral (adică, puritatea mineralului).

R. 6,1% $CuFeS_2$.

20. La topirea cuprului în aer se obține și Cu_2O care imprimă fragilitate metalului. Se cere conținutul procentual de impurități al probei de metal, dacă proba conține 0,22% oxigen.

R. $\sim$ 1,98% impurități.

21. a) carbonul conținut în 5 g oțel cu *x*% C se arde la CO_2, care se absoarbe într-o soluție care conține 0,233 g KOH. Se cere *x*.

b) 5,6 9 g dintr-un aliaj al fierului cu carbonul se dizolvă într-o soluție H_2SO_4 0,1 *n* și se degajă 2,24 l H_2.

Se cere conținutul procentual de fier în aliaj și volumul soluției de acid;

c) o probă de 2,828 g aliaj al fierului cu carbonul se dizolvă în 20 cm^3 soluție *x* normală de HCl și se degajă 1,12 l H_2.

R. a) $\sim$0,5% C; b) 98,2% Fe și 2 l soluție;
c) $n = 5$ și 1% C (este un oțel).

2. O probă de 4,0625 g zinc tehnic de *x*% puritate se tratează cu 400 cm^3 soluție *y* normală de H_2SO_4.

H_2 degajat, deplasează 3,2 g Cu dintr-o probă de 5 g oxid cupric de *z*% puritate. Să se determine *x*, *y* și *z*.

R. $x = 80\%$; $y = 1$; $z = 80\%$.

23. Se dă 400 kg bismutină cu *x*% sulfură de bismut. Prin prelucrare cu $\eta = 90\%$, se obțin 262 kg metal. Se cere puritatea *x* a bismutinei.

R. puritatea — 90%.

Scanned with OKEN Scanner

24. La prăjirea a 956 kg galenă de x% puritate se obțin 2 kmol SO_2. Se cere puritatea x a galenei și conținutul în metal (în kg și katom-g).

R. 478 kg PbS și puritatea — 80%;
414 kg sau 2 katom-g Pb.

25. Pornind de la 1,94 kg blendă de x% puritate, prin tratare corespunzătoare, s-au obținut 1,61 kg aliaj Cu_3Zn_2 (care este un compus chimic definit). Se cere puritatea x a blendei.

R. puritatea — 50%.

26. Se prăjește 1 t blendă de x% puritate și rezultă 462 kg SO_2. Se cere: a) puritatea x a blendei; b) cu ce randament s-a lucrat dacă din minereul dat, s-au extras 422,1 kg metal?

R. a) 700 kg ZnS și puritatea 70%; b) $\eta = 90\%$.

27. Un mineral polimetalic conține:

30% Zn; 18% Pb; 0,003% Ag; 1,5% Cu.

Metalele au valențele: II. (Zn și Pb) și I. (Ag și Cu) și se găsesc sub formă de sulfuri. Se cere conținutul procentual de sulfuri în mineral.

R. 44,8% ZnS; 20,8% PbS; 0,0034% Ag_2S; 1,9% Cu_2S.

28. 160 kg minereu cu x% Fe_2O_3 se reduce cu un cărbune de 50% puritate. CO_2 rezultat la reducerea Fe_2O_3 se absoarbe în 300 l soluție NaOH 10 n. Se cere consumul de cărbune și puritatea x a minereului.

R. 36 kg cărbune 50% și puritatea 50%.

29. O probă de 2,5 g calcar de x% puritate se tratează cu 150 cm^3 soluție HNO_3 0,2 m. Excesul de acid se neutralizează cu 20 cm^3 soluție NaOH 0,5 m. Se cere puritatea x a calcarului.

R. puritatea — 40%.

30. O probă de 35,5 g minereu ce conține un carbonat bazic de cupru ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — malachit) se tratează cu 50 cm^3 soluție H_2SO_4 5 n. Excesul de acid se neutralizează cu 20 cm^3 soluție NaOH 2m. Se cere puritatea minereului.

R. puritatea — 30%.

31. 10 g mineral — prin prăjire — conduce la:
2,24 l SO_2, 0,05 mol CuO, 25 mmol Fe_2O_3.
Se cere compoziția și puritatea mineralului.

R. 32% S; 32% Cu: 28% Fe; puritatea — 92%.

Scanned with OKEN Scanner

32. Se dă 46 g probă de dolomit (care conține $CaCO_3$ și $MgCO_3$ în proporții echimoleculare). La descompunerea termică a probei rezultă un oxid metalic, care cu apa, conduce la o bază ce se neutralizează cu 19,6 g $H.SO_4$. Se cere puritatea probei.

R. puritatea — 80%.

33. Se dă 58 g amestec impur de hidrură, acid și carbură de calciu. Amestecul, în reacție cu 27 g apă, conduce la 66,6 g $Ca(OH)_2$ și la 22,4 l amestec de gaze. Se cere puritatea amestecului.

R. 16,8 g CaH_2; 12,8 g CaC_2;
16,8 g CaO; puritatea — 80%.

34. Se dă 78 g amestec de sulfură feroasă, disulfură de fer și sulfură ferică de x% puritate. Analiza amestecului s-a dat sub forma: 33,6 g Fe și 28,8 g S cele trei sulfuri aflîndu-se în raportul molar 2:2:1. Se cere puritatea amestecului.

R. 17,6 g FeS; 20,8 g Fe_2S_3;
24 g FeS_2; puritatea — 80%.

35. Se dă 67 g amestec de sulfură cuproasă, sulfură cuprică și sulfură dublă de cupru (II) și fier (II) de x% puritate. Analiza amestecului s-a dat sub forma: 32 g Cu, 16 g S, 5,6 g Fe.
Se cere puritatea x a amestecului.

R. 16 g Cu_2S; 18,4 g $CuFeS_2$;
19,2 g CuS; puritatea — 80%.

36. a) se cere puritatea unei probe de 3,33 g cupru tehnic, dacă metalul conținut se dizolvă în 19,6 g soluție H_2SO_4 50%.
b) se cere conținutul în Ag al unei monede de 4,32 g, dacă metalul se dizolvă în 3,92 g soluție H_2SO_4 50%.

R. a) puritate — 96%; b) 50% Ag.

37. Se cere puritatea unei probe de:
a) var stins, dacă 3,7 g probă deplasează 0,08 mol NH_3 din clorura de amoniu;
b) piatră de var, dacă $MgCO_3$ conținut ca impuritate în 80 g probă, conține 5,7 g metal;
c) marmură de 400 g, dacă la calcinare, masa ei scade cu 132 g.
d) dolomit (considerat amestec echimolecular), dacă la descompunerea a 46 g probă, unul din oxizii metalici obținuți, cu apa, conduce a o bază ce se neutralizează cu 40 cm^3 soluție H_2SO_4 10 n.

R. a) 90%; b) 75%; c) 75%; d) 80%.

Scanned with OKEN Scanner

3.4.4. *Probleme cu purități și amestecuri*

1. Se cere puritatea unei probe de:
a) 2,45 g magneziu tehnic, știind că metalul conținut formează 7,2 g aliaj echimolecular cu titanul;
b) 6,45 g cupru tehnic, știind că metalul conținut formează 8,8 g aliaj echimolecular cu magneziul.

R. a) 2,4 g Mg și puritatea ~ 98%;
b) 6,4 g Cu și puritatea ~ 98%.

2. 30 g amestec impur de sulfat de cupru, sulfură cuproasă și oxid feric conțin: 9,6 g Cu, 3,2 g S, 5,6 g O.
Se cere compoziția (în mol și g) și puritatea amestecului. Cum se interpretează rezultatul?

R. cîte 0,05 mol (resp. cîte 8 g); amestecul este echimolecular și componenții au mase moleculare egale. puritatea — 80%.

3. Se dă 56 g amestec impur A de oxid de magneziu, oxid cupric și oxid feric, în care cele 3 metale formează 20 g amestec B în raportul de masă:

$$Mg : Cu : Fe = 3 : 8 : 14.$$

Se cere compoziția celor două amestecuri și puritatea amestecului A. Să se scrie raportul molar și raportul molar al componenților amestecului A; cum se interpretează rezultatul?

R. 2,4 g Mg, 6,4 g Cu, 11,2 Fe; (B)
cîte 0,1 mol din fiecare; (A)
puritatea (A) — 50%.

4. Se dă o probă de 56 g cromit (care conține $FeO \cdot Cr_2O_3$). La reducerea cu 8,96 l H_2, rezultă 16 g amestec de fier și crom. Se cere compoziția celor două amestecuri și puritatea cromitului.

R. 5,6 g Fe și 10,4 g Cr;
7,2 g FeO și 15,2 g Cr_2O_3; puritatea — 40%.

5. 52 g concentrat care conține un amestec echimolecular de CdO și CuO se reduc cu H_2 și rezultă 35,2 g amestec de metale. Se cere compoziția celor două amestecuri și puritatea concentratului.

R. 12,8 g Cu și 22,4 g Cd;
16 g CuO și 25,6 g CdO; puritatea — 80%.

Scanned with OKEN Scanner

6. Se dă 136 g concentrat care conține doi oxizi în raportul molar:

$$FeO : Fe_2O_3 = 4 : 5$$

Amestecul de oxizi se dizolvă în 0,38 l soluție H_2SO_4 10 *n*. Se cere compoziția și puritatea concentratului.

R. 0,4 mol FeO (28,8 g) și 0,5 mol Fe_2O_3 (80 g); puritatea —80%.

7. Se dă o probă de 100 g dolomită. La descompunerea termică a probei, rezultă 20,16 l gaz și un amestec de oxizi aflat în raportul molar:

$$CaO : MgO = 4 : 5.$$

Se cere compoziția și puritatea probei.

R. 0,4 mol $CaCO_3$ (40 g) și 0,5 mol $MgCO_3$ (42 g); puritatea — 82%.

8. Se dă 8,65 g probă dintr-un mineral de cupru (azurita-carbonat bazic de cupru). La descompunerea termică a probei, rezultă: 0,03 mol CuO, 0,02 mol CO_2, 0,01 mol H_2O.

Se cere: a) compoziția și puritatea probei:
b) formula combinației conținută în mineral.

R. a) 1,92 g Cu (~22,0%); impurități — 60%;
0,24 g C (~2,8%); puritatea — 40%;
1,28 g O (~15,0%);
0,02 g H (~0,2%); b) $2\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

9. 50 g dintr-un mineral de cupru (malachit-carbonat bazic de cupru), prin descompunere termică, conduc la:

0,4 mol CuO,, 200 mmol CO_2, 0,4 echiv-g H_2O.

Se cere: a) compoziția și puritatea mineralului;
b) formula combinației conținută în mineral.

R. a) 51,2% Cu; puritatea — 88,8%;
32,0% O; 4,8% C; 0,8% H
b) $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

10. 3,4 g dintr-un mineral de cupru (cubanit— sulfură de cupru și fer), prin prăjire, conduc la:

10 mmol CuO, 1,44 g FeO, 672 cm^3 SO_2.

Se cere: a) compoziția și puritatea mineralului;
b) formula combinației conținută în mineral.

R. a) ~19% Cu, ~33% Fe, ~28% S, puritatea — 80%;
b) $CuS \cdot 2FeS$.

Scanned with OKEN Scanner

11. 8,4 g dintr-un mineral de cupru (bornit-sulfură cuproasă-sulfură cuprică-sulfură feroasă), prin prăjire conduc la:
20 mmol Cu_2O; 0,01 mol FeO; 0,8 g CuO; 896 cm^3 SO_2.
Se cere: a) compoziția și puritatea mineralului;
b) formula combinației conținută în mineral.
R. a) ~38% Cu; ~6,7% Fe; ~15,3% S; puritatea —60%
b) $2Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS$.

12. Un amestec impur A ce conține 40 g oxid feros și oxid cupric este redus cu H_2. Rezultă un amestec echimolecular B de 24 g fer și cupru.
Se cere: a) compoziția amestecului B;
b) compoziția și puritatea amestecului A;
c) consumul de H_2 (în g, atom-g, mol și l).
R. a) 12,8 g Cu și 11,2 g Fe;
b) 16 g CuO și 14,4 g FeO; puritatea — 76 %;
c) 0,8 g; 0,8 atom-g; 0,4 mol; 8,96 l H_2.

13. Se dă o probă de 23 g dintr-un mineral de cupru (o sulfură dublă de cupru și fer-calcopirita). Analiza probei s-a dat sub forma:
16 g $CuSO_4$, 0,05 mol Fe_2O_3, 4,48 l SO_2.
Se cere formula combinației conținută în mineral și puritatea mineralului.
R. puritatea — 80% și $CuFeS_2$.

14. Se dă 10 g calcar, la care se adaugă 25 cm^3 soluție HCl 26,2% ($\rho = 1{,}13$ g/cm^3). Se degajă 1,792 l gaz.
Se cere: a) puritatea calcarului;
b) să se arate dacă reacția este totală—discuție; dacă nu, se cere volumul soluției neconsumate.
R. a) puritatea — 80%;
b) reacția nu este totală; $v = 5{,}4$ cm^3 soluție.

15. Se dă 58 g probă impură ce conține un amestec echimolecular de oxid feros, oxid feric și oxid feroferic.
Amestecul se reduce la metal, cu 17,92 l CO.
Se cere: a) consumul de CO pentru fiecare oxid:
b) compoziția amestecului de oxizi;
c) puritatea probei.
R. a—b) 2,24 l CO pentru 0,1 mol FeO (7,2 g);
6,72 l CO pentru 0,1 mol Fe_2O_3 (16 g);
8,96 l CO pentru 0,1 mol Fe_3O_4 (23,2 g);
c) puritatea — 80%.

Scanned with OKEN Scanner

16. Se dă 72,25 g amestec impur ce conține CuO, CdO și ZnO, în proporții echimoleculare. Amestecul de oxizi se reduce cu 13,44 l CO.

Se cere: a) consumul de CO pentru fiecare oxid; b) compoziția amestecului de oxizi; c) puritatea amestecului dat.

R. a) cîte 0,2 mol CO pentru fiecare oxid;
b) cîte 0,2 mol din fiecare oxid;
c) puritatea — 80%.

17. O probă impură de 75,5 g conține un amestec echimolecular de Fe_2O_3, Sb_2O_3 și Cr_2O_3. Amestecul de oxizi se reduce cu 20,16 l H_2.

Se cere:

a) consumul de H_2 pentru fiecare oxid;
b) compoziția amestecului de oxizi;
c) puritatea probei;
d) compoziția (în % atom-g) a aliajului rezultat la reducerea oxizilor.

R. a) cîte 0,3 mol H_2 pentru fiecare oxid;
b) cîte 0,1 mol din fiecare oxid;
c) puritatea — 80%;
d) cîte 33,33% din fiecare metal.

18. Se dă 6 kg cărbune de x% puritate. 20% din carbonul conținut, arde la CO, iar restul la CO_2 și rezultă 5,6 m^3 amestec de gaze. Produsul rezultat la arderea amestecului de gaze este absorbit în y l soluție KOH 10 m (se obține o sare acidă).

Se cere: a) compoziția amestecului de gaze;
b) puritatea x a cărbunelui;
c) consumul de aer (cu 20% vol O_2) la arderea amestecului de gaze;
d) volumul y al soluției de KOH.

R. a) 1,12 m^3 CO (20%) și 4,48 m^3 CO_2 (80%);
b) puritatea — 50%; c) 2,8 m^3 aer; d) 25 l soluție.

19. Se dă 2,3 g mineral de cupru (calcopirită), care prin prăjire, conduce la:

x g CuO care se dizolvă în 10 cm^3 soluție H_2SO_4 $2n$
y g Fe_2O_3 care se dizolvă în 15 cm^3 soluție HNO_3 $2n$
z l SO_2 care se absoarbe în 20 cm^3 soluție KOH 2 m
(din reacții rezultă săruri neutre).

Se cere:

a) conținutul procentual de cupru, de fer și de sulf în mineral;
b) puritatea mineralului,
c) formula combinației conținută în mineral.

R. a) 27,8% Cu; 27,8% S; 24,4% Fe;
b) puritatea — 80%;
c) $CuFeS_2$.

Scanned with OKEN Scanner

4. Soluțiile

4.1. Concentrația soluțiilor lichide

Generalități. Soluția moleculară (lichidă) este un lichid omogen care conține doi sau mai mulți componenți. După numărul componenților, soluția poate fi binară, ternară etc.

Unul din componenți — *dizolvantul* — predomină cantitativ față de celălalt component — *substanța dizolvată*. Dacă, înainte de a se fi alcătuit soluția, unul din componenți se găsește în stare lichidă, atunci acesta se consideră solvent, indiferent de proporție. Componenții unei soluții pot fi solubili între ei, în orice proporții sau numai în proporții limitate. În cazul solubilității în proporții limitate față de unul din componenții săi, o soluție poate fi:

a) *saturată*, dacă este în echilibru cu faza nedizolvată a componentului respectiv; concentrația acestui component, corespunzătoare saturării, se numește *solubilitate*. Această stare se raportează la o anumită temperatură;

b) *nesaturată*, dacă conține o cantitate de component inferioară celei necesare saturării;

c) *suprasaturată*, dacă conține o cantitate mai mare decît cea necesară saturării.

Concentrația unei soluții, cu privire la un anumit component, este o mărime definită prin cantitatea de component, în cantitatea convenită de soluție sau solvent.

---

* vezi STAS 1081-60, Concentrația soluțiilor lichide.

Scanned with OKEN Scanner

Unitatea de concentrație este concentrația unei soluții care conține unitatea de cantitate de component, la cantitatea convenită de soluție sau de solvent.

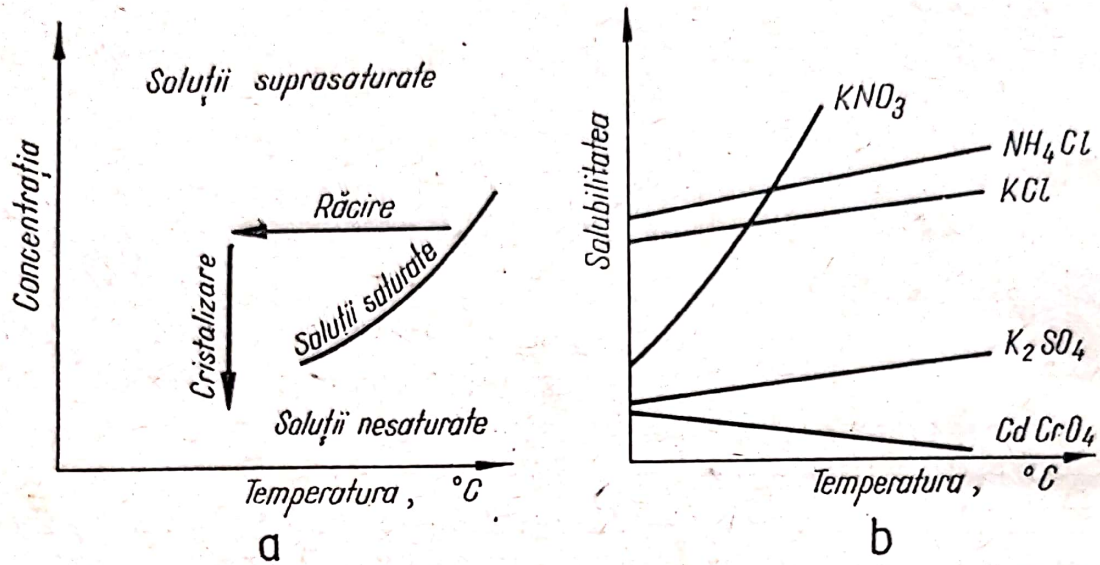


Fig. 4.1. Curbe de solubilitate:
a — după K. Trzebiatowski (1963); *b* — după G. O. Muller (1962).

Principalele moduri de exprimare a concentrației soluțiilor sînt: concentrația procentuală; concentrația molară; concentrația normală; titrul soluțiilor; fracția molară și concentrația molală.

4.1.1. *Concentrația procentuală a soluțiilor*

Spunem că o soluție are concentrația procentuală $x\%$, dacă la 100 g soluție se găsesc x g substanță dizolvată și $(100-x)$ g solvent.

4.1.1.1. Stabilirea unei formule. Se dă: S — masa unei soluții (în g) și x — masa substanței dizolvate (în g). Se cere formula care exprimă concentrația procentuală c a soluției.

Rezolvare.

S g soluție ... . x g substanță dizolvată

100 g soluție ... $\frac{x}{S} \times 100$ g substanță dizolvată

sau:

$$c = \frac{x}{S} \times 100 \ \% \qquad (4.1)$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde $$S = x \times \frac{100}{c} \text{ g} \qquad (4.2)$$

și $$x = S \times \frac{c}{100} \text{ g} \qquad (4.3)$$

4.1.1.2. Aplicații de calcul

1. Se cere concentrația procentuală a soluției obținute prin dizolvarea a:

a) 10 g NaOH în 40 g apă — R. 20%
b) 60 g HNO_3 în 240 cm^3 apă — R. 20%
c) 40 g KOH în 0,56 kg apă — R. 6,66%
d) 68 g NH_2 în 132 g apă — R. 34%
e) 1 mol H_2SO_4 în 0,4 l apă — R. 19,6%

Rezolvare. 1. e) $c = \frac{98}{498} \times 100 \simeq 19{,}6\%$

2. Se cere concentrația procentuală a soluțiilor dacă prin evaporarea a:

a) 20 g soluție se obțin 4 g sare — R. 20%
b) 600 g soluție se obțin 15 g sare — R. 2,5%
c) 400 g soluție se obțin 8 g sare — R. 2%
d) 2 kg soluție se obțin 40 g sare — R. 2%

Rezolvare. 2) d) $c = \frac{40}{2000} 100 = 2\%$

3. Ce cantitate de substanță este necesară pentru a obține:

a) 250 g soluție 35% — R. 8,75 g
b) 50 g soluție 2,5% — R. 1,25 g
c) 2 kg soluție 10% — R. 200 g
d) 0,8 kg soluție 20% — R. 160 g

Rezolvare. 3. d) $R = 800 \times \frac{20}{100} = 160$ g

Scanned with OKEN Scanner

Moduri de exprimare a concentrației soluțiilor

Concentrația molară

O soluție molară (1m) conține 1 mol substanță dizolvată la 1000 cm^3 soluție.
Prin molaritatea (m) a unei soluții, se înțelege numărul de mol de substanță dizolvată la 1000 cm^3 de soluție.

Concentrația procentuală

O soluție are concentrația procentuală $x\%$, cînd 100 g soluție conțin x g substanță dizolvată și $(100 - x)$ g solvent.

Concentrația normală (valară)

O soluție normală (1n) conține 1 echiv-g substanță dizolvată la 1000 cm^3 soluție. Prin normalitatea (n) a unei soluții, se înțelege numărul de echiv-g (val) substanță dizolvată la 1000 cm^3 de soluție.

Concentrația molală

O soluție molală conține 1 mol substanță dizolvată la 1000 g solvent.

Fracția molară

Notînd cu n_1, respectiv n_2 numărul de mol de solvent, respectiv de substanță dizolvată, fracții molare x_1, respectiv x_2 sînt:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ și } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

unde: $x_1 + x_2 = 1$

Titrul

Prin titrul (T) al unei soluții se înțelege cantitatea de substanță dizolvată la 1 cm^3 soluție.

Scanned with OKEN Scanner

4. Ce cantitate de substanță trebuie dizolvată în: pentru a obține o soluție

a) 270 g apă	10%	R. 30 g
b) 400 cm^3 apă	20%	R. 100 g
c) 0,5 kg apă	20%	R. 125 g
d) 0,8 kg apă	30%	R. 343 g

Rezolvare. 4. c) $\frac{500}{80} \times 20 = 125$ g

5. Cîți moli substanță conțin:

a) 400 g soluție 49% H_2SO_4	R. 2 mol
b) 0,6 kg soluție 20% NaOH	R. 3 mol
c) 0,8 kg soluție 5,85% NaCl	R. 0,8 mol
d) 4 kg soluție 16% $CuSO_4$	R. 4 mol

Rezolvare. 5. d) $\frac{4000 \times \frac{16}{100}}{160} = 4$ mol

6. Cîți moli substanță conțin:

a) 300 cm^3 soluție 18% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}12$ g cm^3	R. 0,61 mol
b) 250 cm^3 soluție 20% H_3PO_4 cu $\rho = 1{,}11$ g/cm^3	R. 0,56 mol
c) 0,8 l soluție 26,2% HCl cu $\rho = 1{,}13$ g/cm^3	R. 6,6 mol
d) 600 cm^3 soluție 50% HNO_3 cu $\rho = 1{,}31$ g/cm^3	R. 6,25 mol

Rezolvare. 6. d) $\frac{600 \times 1{,}31 \times \frac{50}{100}}{63} = 6{,}25$ mol

7. În ce cantitate de apă trebuie dizolvate: pentru a obține o soluție:

a) 1 mol KOH	14%	R. 344 g
b) 1/4 mol $CuSO_4$	16%	R. 210 g
c) 0,2 mol H_2SO_4	49%	R. 20,4 g
d) 0,4 mol NaOH	8%	R. 184 g

Rezolvare. 7. d) $92 \times \frac{0{,}4 \times 40}{8} = 184$ g apă

Scanned with OKEN Scanner

B. Care este concentrația procentuală a unei soluții de a) NaOH și b) KOH, pentru ca la fiecare mol de bază să revină 10 moli apă?

R. a) 18,1%; b) 23%.

Rezolvare. 14. B. a)

$$c = \frac{x}{S} \times 100 = \frac{40}{40 + 10 \times 18} \times 100 \simeq 18{,}1\%$$

15. A. Se dă o soluție: a) NaOH 10% b) KOH 20%. Se cere numărul de mol H_2O ce revin la 1 mol bază.

R. a) 20 moli; b) 12,4 moli.

B. Se dă o soluție:

a) HNO_3 30% și
b) H_2SO_4 49%. Se cere numărul de mol H_2O ce revine la 1 mol acid

R. a) ≐8 moli; b) 5,6 moli.

C. Se dă o soluție:

a) $CuSO_4$ 16% și
b) $MgCl_2$ 9,5%. Se cere numărul de mol H_2O ce revine la 1 mol sare

R. a) 46,6 mol; b) 50 moli.

Rezolvare. 15. C. a) Să considerăm 100 g soluție 16% ce conține 16 g $CuSO_4$ și 84 g H_2O.

$$\frac{16}{160} \text{ mol } CuSO_4 \ldots\ldots \frac{84}{18} \text{ mol } H_2O$$

$$1 \text{ mol } CuSO_4 \ldots R = 46{,}6 \text{ mol } H_2O$$

16. A. Se dă:

a) 2 kg soluție HCl 7,3%;
b) 0,6 kg soluție H_2SO_4 9,8%

și se cere numărul de mol de:

NaOH care neutralizează acidul
KOH care neutralizează acidul

B. Se dă:

a) 0,4 kg soluție NaOH 16%
b) 600 g soluție KOH 11,2%

și se cere numărul de mol de:

HNO_3 care neutralizează baza
H_2SO_4 care neutralizează baza

R. 1,6 mol
R. 0,6 mol

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare. 16. B. a)

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

40 g NaOH .....1mol HNO_3

$$400 \times \frac{16}{100} \text{ g NaOH} \ldots R = 1{,}6 \text{ mol } HNO_3$$

17. Să se determine densitatea unei soluții de:

a) H_2SO_4 50% care conține 700 g acid la 1 l — R. 1,4 g/cm³
b) HNO_3 53,4% care conține 710 g acid la 1 l — R. 1,3 g/cm³
c) KOH 46% care conține 675 g acid la 1 l — R. 1,4 g/cm³

Rezolvare. 17. a) considerăm 1 l soluție:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{700 \times \frac{100}{50}}{1000} = 1{,}4 \text{ g/cm}^3$$

18. a) 49 g soluție 10% H_2SO_4 se neutralizează cu x g soluție NaOH 8%. Se cere x.

R. 50 g sol. 8%

b) 150 g soluție 15% HNO_3 se neutralizează cu y g soluție 14% KOH. Se cere y.

R. 140 g sol 14%

c) 400 g soluție 28% KOH se neutralizează cu x g soluție 6,3% HNO_3. Se cere x.

R. 2000 g

d) 300 g soluție 11,2% KOH se neutralizează cu y g soluție 49% H_2SO_4. Se cere y.

R. 59 g.

Rezolvare. 18. c)

$$\text{Lucrăm cu } 400 \times \frac{28}{100} = 112 \text{ g KOH}$$

$$KOH + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + H_2O$$

$$\frac{112 \times 63}{56} = 126 \text{ g } HNO_3$$

$$x = 126 \times \frac{100}{6{,}3} = 2000 \text{ g soluție 6,3\% } HNO_3$$

19. a) 200 cm^3 soluție HCl 26,2% cu $\rho = 1{,}12$ g/cm^3 se neutralizează cu x cm^3 soluție NaOH 20% cu $\rho = 1{,}22$ g/cm^3. Se cere x.

R. ~ 258 cm^3

b) 300 cm^3 soluție HNO_3 39,8% cu $\rho = 1{,}24$ g/cm^3 se neutralizează cu y cm^3 soluție NaOH 30,2% cu $\rho = 1{,}33$ g/cm^3. Se cere y.

R. 231 cm^3

Rezolvare. 19. b)

$$\text{Lucrăm cu } 300 \times 1{,}24 \times \frac{39{,}8}{100} \simeq 148 \text{ g } HNO_3$$

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

$$\frac{148 \times 40}{63} = 94 \text{ g NaOH}$$

$$y = \frac{94 \times \frac{100}{30{,}2}}{1{,}35} = 231 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 30{,}2\%$$

20. a) reacționează 200 g soluție NaOH 20% cu 400 g soluție HCl 18,25%. Să se arate dacă reacția este totală (discuție).

R. nu, exces 36,5 g HCl

b) reacționează 300 g soluție KOH 28% cu 500 g soluție HNO_3 12,8%. Să se arate dacă reacția este totală (discuție).

R. nu

Rezolvare. 20. a)

$$\text{Lucrăm cu } 200 \times \frac{20}{100} = 40 \text{ g NaOH}$$

$$400 \times \frac{18{,}25}{100} = 73 \text{ g HCl}$$

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

40 g 36,5 g

reacția nu este totală, se consumă toată cantitatea de NaOH; în exces este HCl (73 — 36,5 = 36,5 g exces).

Scanned with OKEN Scanner

21. Reacționează 300 cm^3 soluție H_2SO_4 51% cu $\rho = 1{,}4$ g/cm^3 cu 500 cm^3 soluție KOH 50% cu $\rho = 1{,}5$ g/cm^3. Să se arate dacă reacția este totală (discuție).

Rezolvare.

$$\text{Lucrăm cu } 300 \times 1{,}4 \times \frac{51}{100} \simeq 214{,}2 \text{ g } H_2SO_4$$

$$500 \times 1{,}5 \times \frac{50}{100} \simeq 375 \text{ g KOH}$$

$$H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow H_2SO_4 + 2H_2O$$

$$98 \text{ g} \qquad 2 \times 56 \text{ g}$$

reacția nu este totală, se consumă tot H_2SO_4, în exces este KOH (375 — 244,8 = 130,2 g exces).

22. a) se amestecă 200 g soluție NaOH 40%; 300g soluție NaOH 20%; 400 g apă. Se cere concentrația procentuală a soluției finale. Câți moli NaOH se găsesc la 1 kg soluție?

R. 15,5% și 155 g (3,87 moli).

b) se amestecă 0,2 kg soluție HNO_3 6,3%; 0,8 kg soluție HNO_3 12,8% și 1 kg apă. Se cere concentrația procentuală a soluției finale. Câți moli HNO_3 se găsesc la 0,5 kg soluție?

R. 5,75%; 0,71 moli

Rezolvare. 22. a)

$$m \text{ soluție} = 200 + 300 + 400 = 900 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 200 \times \frac{40}{100} + 300 \times \frac{20}{100} = 140 \text{ g}$$

$$c = \frac{x}{S} \times 100 = \frac{140}{900} \times 100 \simeq 15{,}5\%$$

$$\text{la 1 kg soluție ... } \frac{1000 \times 140}{900} \simeq 155 \text{ g NaOH sau } \frac{155}{40} = 3{,}87 \text{ moli}$$

23. a) se dă 200 g soluție NaOH 20% și se adaugă 2 mol NaOH și 5 mol H_2O. Se cere concentrația procentuală a soluției finale.

R. 32,5%

Scanned with OKEN Scanner

b) se dă 400 g soluție KOH 28% și se adaugă 1 mol KOH și 0,2 kmol apă.

R. 4,1%

Rezolvare. 23. a)

$$m \text{ soluție} = 200 + 2 \times 40 + 5 \times 18 = 370 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 200 \times \frac{20}{100} + 2 \times 40 = 120 \text{ g}$$

$$c = \frac{x}{S} \times 100 = \frac{120}{370} \times 100 = 32{,}5\%$$

24. a) se amestecă 400 cm^3 apă, 250 g soluție NaOH 20%, și 450 cm^3 soluție NaOH 20% cu $\rho = 1{,}22$ g/cm^3. Se cere concentrația procentuală a soluției finale. Cîți mol NaOH se găsesc la 1 l soluție?

R. 13,3% și 3,79 moli

b) se amestecă 500 g apă, 200 g soluție H_2SO_4 50%, și 500 cm^3 soluție H_2SO_4 50% cu $\rho = 1{,}42/cm^3$. Se cere concentrația procentuală a soluției finale. Cîți mol H_2SO_4 se găsesc la 1 l soluție?

R. 32,7%; 4,2mol/l

Rezolvare. 24. a)

$$m \text{ soluție} = 400 + 250 + 450 \times 1{,}22 \simeq 1200 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 250 \times \frac{20}{100} + 450 \times 1{,}22 \times \frac{20}{100} \simeq 160 \text{ g}$$

$$c = \frac{x}{S} \times 100 = \frac{160}{1200} \times 100 = 13{,}3\%$$

$$v \text{ soluție} = 400 + \frac{250}{1{,}22} + 450 = 1055 \text{ cm}^3$$

$$\frac{1000 \times \frac{160}{40}}{1055} = 3{,}79 \text{ mol NaOH la 1 l soluție}$$

Scanned with OKEN Scanner

25. a) se dă 100 g soluție $x\%$ H_2SO_4, care dizolvă 13 g zinc. Se cere x.

R. 19,6%

b) se dă 200 g soluție $y\%$ HNO_3, care dizolvă 4,8 g Mg. Se cere y.

R. 12,6%

Rezolvare. 25. b)

$$Mg + 2\ HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2\uparrow$$

$$\frac{4,8 \times 2 \times 63}{24} = 25,2 \text{ g } HNO_3$$

$$c = \frac{x}{S} \times 100 = \frac{25,2}{200} \times 100 = 12,6\%$$

26. a) La neutralizarea a 500 g soluție $x\%$ H_2SO_4 se consumă 28 g KOH. Se cere x.

R. 4,9%

b) La neutralizarea a 400 g soluții $y\%$ HNO_3 se consumă 34 g NH_3. Se cere y.

R. 31,5%

Rezolvare. 26, b)

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

$$\frac{34 \times 63}{17} = 126 \text{ g } HNO_3$$

$$c = \frac{x}{S} \times 100 = \frac{126}{400} \times 100 = 31,5\%$$

27. Care este concentrația procentuală a soluției rezultate prin amestecarea a:

a) 1 volum soluție 95,6% H_2SO_4 cu $\rho = 1,84$ g/cm³, cu 5 volume de apă. R. 25,7%

b) 1 volum soluție 95,46% HNO_3 cu $\rho = 1,49$ g/cm³ cu 3 volume de apă. R. 31,9

c) 2 volume soluție 50,50% NaOH cu $\rho = 1,53$ g/cm³ cu 3 volume de apă. R. 25,5%

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare. 27. c)

Considerăm 2 l soluție și 3 l apă

$$m \text{ soluție} = 2000 \times 1{,}53 + 3 \times 1000 = 6060 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 2000 \times 1{,}53 \times \frac{50{,}5}{100} \simeq 1545 \text{ g}$$

$$c = \frac{x}{S} \times 100 = \frac{1545}{6060} \times 100 \simeq 25{,}5\%$$

28. Ce cantitate de apă trebuie adăugată, pentru ca:

a) 400 g soluție HNO_3 80% să fie diluată la $c = 25\%$; R. 880 g
b) 600 g soluție H_2SO_4 60% să fie diluată la $c = 30\%$; R. 600 g
c) 500 g soluție KOH 40% să fie diluată la $c = 15\%$. R. 833 g.

Rezolvare. 28. c)

soluția 40% conține: $500 \times \frac{40}{100} = 200$ g KOH

soluția 15% cîntărește: $200 \times \frac{100}{15} = 1333$ g

și conține: $(1333 - 200) = 1133$ g apă din care:
$500 - 200 = 300$ g din soluția 40% și
$1133 - 300 = 833$ g apă trebuie adăugată.

29. Ce cantitate de apă trebuie adăugată la:

a) 400 cm^3 soluție NaOH 35% cu $\rho = 1{,}4$ g/cm^3 pentru a obține o soluție 8%; R. 1890 g H_2O

b) 100 cm^3 soluție H_2SO_4 20% cu $\rho = 1{,}1$ g/cm^3 pentru a obține o soluție 5%.

Rezolvare. 29 a)

soluția 35% cîntărește: $400 \times 1{,}4 = 560$ g

și conține $400 \times 1{,}4 \times \frac{35}{100} = 196$ g NaOH

soluția 8% cîntărește: $196 \times \frac{100}{8} = 2450$ g

și conține $2450 - 196 = 2254$ g apă
la soluția inițială se adaugă:
$2254 - (560 - 196) = 1890$ g apă

Scanned with OKEN Scanner

30. Se dizolvă 8 kmol HCl în 2708 kg apă. La soluția rezultată, se adaugă un exces de piatră de var cu 20% steril. Se cere: a) concentrația procentuală a soluției de acid; b) consumul de piatră de var.

R. a) 9,7%; b) 300 kg

31. Cîți litri de soluție HCl 35,38% cu $\rho = 1{,}1$ g/cm³ sînt necesari pentru dizolvarea a 1 kg aliaj Al-Mg care conține 24% Mg?

R. 1,6 l

32. Se cere masa soluției 49% H_2SO_4 ce se poate obține pornind de la 1,2 t pirită cu 60% steril, dacă $\eta = 95\%$.

R. 2375 kg

33. Reacționează 5 g amalgam de sodiu cu apa și soluția alcalină obținută se neutralizează cu 15 g soluție H_2SO_4 9,8%. Se cere conținutul procentual de sodiu în amalgam.

R. 14%

34. Se dă 20,4 g aliaj Al-Mg cu 47% Mg și se dizolvă într-o soluție HCl 35,38% cu $\rho = 1{,}1$ g/cm³. Se cere volumul soluției.

R. 175 cm³

4.1.2. *Concentrația molară a soluțiilor*

O soluție molară (1*m*) conține 1 mol substanță dizolvată la 1000 cm³ soluție.

Prin *molaritatea* (*m*) a unei soluții, se înțelege numărul de mol substanță dizolvată la 1000 cm³ soluție.

4.1.2.1. Stabilirea unor formule

a. Se dă: S — masa unei soluții (în g), x-masa substanței dizolvate (în g), M — masa 1 mol substanță dizolvată (în g) și ρ — densitatea soluției (în g/cm³). Se cere formula care exprimă molaritatea m a soluției.

Rezolvare.

$$\begin{cases} \dfrac{S}{\rho}\ \text{cm}^3 \text{ soluție} \ \ldots\ldots\ldots \ \dfrac{x}{M} \text{ mol substanță dizolvată} \\ 1000\ \text{cm}^3 \text{ soluție} \ \ldots\ldots\ldots \ \dfrac{x}{M} \cdot \dfrac{\rho}{S} \cdot 1000 \text{ mol substanță dizolvată} \end{cases}$$

sau

$$m = \frac{x}{M} \cdot \frac{\rho}{S} \cdot 1000 \qquad (4.4)$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Relația de convertire *c-m*:

Din (4.1): $\frac{x}{S} = \frac{c}{100}$, valoare care înlocuită în (4.4) conduce la:

$$m = \frac{10 \cdot c \cdot \rho}{M} \qquad (4.5) \qquad \text{și} \qquad c = \frac{m \cdot M}{10 \cdot \rho} \qquad (4.6)$$

c) O formulă cu aplicații multiple:

Se pornește de la aplicația: să se determine cantitatea de substanță dizolvată în:

1) 1000 cm^3 soluție H_2SO_4 1*m*
2) 500 cm^3 soluție H_2SO_4 1*m*
3) 250 cm^3 soluție H_2SO_4 0,5 *m*

Rezolvarea conduce la rezultatele:

1) 98 g; 2) $98 \times \frac{500}{1000}$ g; 3) $98 \times 0{,}5 \times \frac{250}{1000}$ g.

iar rezultatul de la exemplul 3 se generalizează:

$$\text{masa unui mol} \times \text{molaritate } (m) \times \frac{\text{volum dat}(v)}{\text{volum definiție}} = \text{masa subst. dizolv.} \qquad (4.7)$$

4.1.2.2. Aplicații de calcul

1. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin:

A.	a) 1000 cm^3 soluție NaOH 1 *m*	R. 40	g
	b) 500 cm^3 soluție NaOH 1 *m*	R. 20	g
	c) 250 cm^3 soluție NaOH 0,5 *m*	R. 5	g
B.	a) 1000 cm^3 soluție $CuSO_4$ 1 *m*	R. 160	g
	b) 500 cm^3 soluție $CuSO_4$ 1 *m*	R. 80	g
	c) 250 cm^3 soluție $CuSO_4$ 0,5 *m*	R. 20	g
C.	a) 1200 cm^3 soluție $MgSO_4$ 0,6 *m*	R. 86,4	g
	b) 1600 cm^3 soluție $CaCl_2$ 1/4 *m*	R. 44,4	g
	c) 2400 cm^3 soluție KNO_3 0,02 *m*	R. 4,84	g

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare. 1. C. a)

$$120 \times 0{,}6 \times \frac{1200}{1000} = 86{,}4 \text{ g } MgSO_4$$

2. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin la 1 l soluțiile:

A.	a) Na_2CO_3	0,475	m	R. 50,4	g
	b) $CuSO_4$	0,047	m	R. 7,5	g
B.	a) NaOH	2,12	m	R. 84,8	g
	b) KCNS	8,5	m	R. 824,5	g
C.	a) $LiNO_3$	0,9646	m	R. 66,51	g
	b) NaOH	0,01511	m	R. 0,6044	g
D.	a) $NaHCO_3$	0,475	m	R. 39,8	g
	b) $TlNO_3$	0,0993	m	R. 26,4	g

3. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin la 5 l soluțiile:

A.	a) $CuSO_4$	2,5	m	R. ~2000	g
	b) Na_2SO_4	1,5	m	R. 1065	g
B.	a) $Al_2(SO_4)_3$	1,2	m	R. 2052	g
	b) $NaNO_3$	1,4	m	R. 595	g
C.	a) $FeSO_4$	1,8	m	R. 1368	g
	b) $Fe_2(SO_4)_3$	1/8	m	R. 3600	g

Rezolvare. 3. A. a)

$$160 \times 2{,}5 \times \frac{5000}{1000} = 2000 \text{ g } CuSO_4$$

4. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin:

a) 200 cm^3 $HClO_4$	0,1	m	R. 2 g
b) 0,125 l $NaNO_3$	0,16	m	R. 1,7 g
c) 723 cm^3 $CuSO_4$	$9{,}44 \times 10^{-4}$	m	R. 1,25 g

5 Se cere molaritatea m a soluțiilor de mai jos, știind că la 1 l, conțin:

a) 64 g $CuSO_4$	R. 0,4
b) 16 g NaOH	R. 0,4
c) 30,4 g $FeSO_4$	R. 0,2
d) 39,6 g $(NH_4)_2SO_4$	R. 0,3

Rezolvare. 5. a)

$$160 \times m \times \frac{1000}{1000} = 64, \text{ de unde } m = 0{,}4$$

Scanned with OKEN Scanner

6. Se cere molaritatea m a soluțiilor care conțin:

A.	a)	2,8	g KOH	la 250	cm^3	R. 0,2
	b)	0,585	g NaCl	la 500	cm^3	R. $2 \cdot 10^{-2}$
	c)	10,6	g Na_2CO_3	la 100	cm^3	R. 1
B.	a)	8	g $CuSO_4$	la 400	cm^3	R. 1/8
	b)	10,1	g KNO_3	la 300	cm^3	R. 1/3
	c)	8	g NaOH	la 600	cm^3	R. 1/3

7. Să se determine molaritatea m a soluțiilor de:

A.	a)	H_2SO_4	56,9%	cu $\rho = 1,47$	g/cm^3
	b)	HNO_3	20%	cu $\rho = 1,11$	g/cm^3
	c)	KOH	33%	cu $\rho = 1,32$	g/cm^3
B.	a)	NaOH	26%	cu $\rho = 1,28$	g/cm^3
	b)	HCl	13,5%	cu $\rho = 1,06$	g/cm^3
	c)	HNO_3	50%	cu $\rho = 1,31$	g/cm^3

Rezolvare. 7. B. c) considerăm 1 l soluție.

$$63 \times m \times \frac{1000}{1000} = 1000 \times 1,31 \times \frac{50}{100}, \text{ de unde } m = 10,4$$

8. Se amestecă:

600 g soluție HNO_3 40%
1,2 l soluție HNO_3 1/4 m și 0,2 kg apă

Considerînd ρ soluție $\simeq 1$ g/cm^3, să se determine c și m a soluției finale.

Rezolvare.

$$m \text{ soluție} = 600 + 1200 + 200 = 2000 \text{ g}$$

$$m\ HNO_3 = 600 \times \frac{40}{100} + 63 \times \frac{1}{4} \times \frac{1200}{1000} = 258,9 \text{ g}$$

$$c = \frac{258,9}{2000} \times 100 = 12,9\%$$

$$v_{solutie} = 2000 \text{ cm}^3$$

$$63 \times m \times \frac{2000}{1000} = 258,9, \text{ de unde } m \simeq 2$$

Scanned with OKEN Scanner

9. Se amestecă: 10 cm^3 soluție 1 m A, 6 cm^3 soluție 2m B, 4 cm^3 soluție 4 mC.

Se cere concentrația molară a substanțelor A, B și C în soluție finală.

R. (A) 0,5 m; (B) 0,6 m; (C) 0,8 m.

Rezolvare.

1 mol A × 1 × 10/1000 = x g A $\quad x = 0{,}01$ mol A
1 mol B × 2 × 6/1000 = y g B $\quad y = 0{,}012$ mol B
1 mol C × 4 × 4/1000 = z g C $\quad z = 0{,}016$ mol C

mol A × m_1 × 20/1000 = 0,01 mol A; $m_1 = 0{,}5$

mol B × m_2 × 20/1000 = 0,012 mol B; $m_2 = 0{,}6$

mol C × m_3 × 20/1000 = 0,016 mol C; $m_3 = 0{,}8$.

10. Se amestecă:

A. 400 g soluție NaOH 10% cu $\rho = 1{,}07$ g/cm^3;
800 cm^3 soluție NaOH 10% cu $\rho = 1{,}07$ g/cm^3;
0,6 kg apă.

B. 400 g soluție H_2SO_4 69% cu $\rho = 1{,}6$ g/cm^3;
200 cm^3 soluție H_2SO_4 69% cu $\rho = 1{,}6$ g/cm^3;
0,4 kmol apă.
Să se determine c și m a soluției finale.

R. A. 6,7%; 1,7 m; B. 6,2%; 0,66

Rezolvare. 10. A.

$$\text{m soluție} = 400 + 800 \times 1{,}07 + 600 = 1856 \text{ g}$$

$$\text{m NaOH} = 400 \times \frac{10}{100} + 800 \times 1{,}07 \times \frac{10}{100} = 125{,}6 \text{ g}$$

$$c = \frac{125{,}6}{1856} \times 100 = 6{,}7\%$$

$$v_{soluție} = \frac{400}{1{,}07} + 800 + 600 = 1774 \text{ cm}^3$$

$$40 \times m \times \frac{1774}{1000} = 125{,}6 \text{ de unde } m \simeq 1{,}7$$

Scanned with OKEN Scanner

11. Se cere c, m și ρ a soluției rezultate la amestecarea a:

18 l soluție H_2SO_4 48% cu $\rho = 1{,}38$ g/cm³

cu

2 l soluție H_2SO_4 20% cu $\rho = 1{,}14$ g/cm³

Rezolvare.

m soluție $= 18 \times 1{,}38 + 2 \times 1{,}14 = 27{,}12$ kg

$$\text{m } H_2SO_4 = 18 \times 1{,}38 \times \frac{48}{100} + 2 \times 1{,}14 \times \frac{20}{100} = 12{,}37 \text{ kg}$$

$$c = \frac{12{,}37}{27{,}12} \times 100 = 45{,}6\%$$

$v_{solutie} = 18 + 2 = 20$ l.

$$98 \times m \times \frac{20\,000}{1000} = 12\,370, \text{ de unde } m \simeq 6{,}3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{27{,}12}{20} \simeq 1{,}35 \text{ kg/l sau g/cm}^3$$

12. Reacționează:

A. 100 cm³ soluție $MgCl_2$ 1 m cu 400 cm³ soluție 1 m $AgNO_3$;
B. 400 cm³ soluție NaOH 0,5 m cu 600 cm³ soluție 0,5 m H_2SO_4;
Să se arate dacă reacția este totală (discuție).

Rezolvare. 12. A.

$$\text{Lucrăm cu: } 95 \times 1 \times \frac{100}{1000} = 9{,}5 \text{ g } MgCl_2$$

$$170 \times 1 \times \frac{400}{1000} = 68 \text{ g } AgNO_3$$

$$\underset{95\text{ g}}{MgCl_2} + \underset{2\times 170\text{ g}}{2AgNO_3} \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2AgCl\downarrow$$

Reacția nu este totală, se consumă tot $MgCl_2$, în exces $68 - 34 = 34$ g $AgNO_3$.

Scanned with OKEN Scanner

13. Reacționează v cm^3 soluție NaOH 1 m cu:

a) o soluție HNO_3 1 m — R. v cm^3
b) o soluție H_2SO_4 1 m — R. $v/2$ cm^3
c) o soluție H_3PO_4 1 m — R. $v/3$ cm^3

Ce volum de soluție de acid se consumă?
Să se răspundă fără calcule.

Rezolvare. 13.b)

Acidul sulfuric fiind un acid bibazic, 1 mol acid va reacționa cu 2 moli bază monoacidă.

Verificare.

$$2\,NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$
$$2 \times 40\ g \quad 98\ g$$

Cu cantitățile din ecuația reacției, formăm soluții 1 m:

$$(NaOH)\ 40 \times 1 \times \frac{v}{1000} = 2 \times 40 \text{ și } v = 2000 \text{ cm}^3$$

$$(H_2SO_4)\ 98 \times 1 \times \frac{v}{1000} = 98 \text{ și } v = 1000 \text{ cm}^3$$

deci, dacă volumul bazei monoacide este v, atunci volumul acidului bibazic, la aceeași concentrație, este $v/2$.

14. Se dă:

A. 0,5 l soluție H_2SO_4 2 m. Se cere volumul soluției NaOH 1 m care neutralizează acidul. Se va răspunde fără calcule.

R. 2 l soluție NaOH 1 m

B. 2 l soluție KOH 1 m. Se cere volumul soluției H_2SO_4 0,5 m care neutralizează baza. Se va răspunde fără calcule.

R. 2 l soluție H_2SO_4 0,5 m

C. 1,5 l soluție $Ca(OH)_2$ 0,01 m. Se cere volumul soluției HCl 0,05 m care neutralizează baza. Se va răspunde fără calcule.

R. 0,6 l soluție HCl 0,05 m

Rezolvare. 14. A.

H_2SO_4 este un acid bibazic, iar NaOH este o bază monoacidă. La aceeași molaritate, volumul bazei este de 2 ori mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, aici: $0{,}5 \times 2 \times 2 = 2$ l.

Verificare:

Soluția de acid conține: $98 \times 2 \times \frac{500}{1000} = 98$ g

Din ecuația: $H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

rezultă că 98 g H_2SO_4 se neutralizează cu 80 g NaOH, cu care formează o soluție 1 *m*:

$$40 \times 1 \times \frac{v}{1000} = 80, \text{ de unde } v = 2000 \text{ cm}^3 \text{ sau } 2 \text{ l.}$$

15. Avem la dispoziție o soluție:

H_2SO_4 95% cu $\rho = 1{,}84$ g/cm³ și trebuie să preparăm:

a) 1 l soluție 1 *m*; b) 2 l soluție 2 *m*; c) 3 l soluție 3 *m*. Cum se procedează?

R. a) 56 cm³ soluție 95% se aduce la 1 l, cu apă distilată;

b) 224 cm³ soluție 95% se aduce la 2 l, cu apă distilată;

c) 504 cm³ soluție 95% se aduce la 3 l, cu apă distilată.

Rezolvare. 15. a

1 l soluție 1 *m* conține 98 g H_2SO_4, cu care formăm o soluție 95% cu $\rho = 1{,}84$ g/cm³, al cărei volum este:

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{98 \times \frac{100}{95}}{1{,}84} = 56 \text{ cm}^3$$

deci, se iau 56 cm³ din soluția dată și se aduce cu apă distilată la 1000 cm³.

16. Ce volum de soluție trebuie diluată pentru a prepara:

a) 15 *m* NH_3; — 200 cm³ soluție NH_3 1,84 *m*

b) 12 *m* HCl; — 300 cm³ osluție HCl 4,0 *m*

c) 16 *m* HNO_3; — 50 cm³ soluție HNO_3 0,250 *m*

Scanned with OKEN Scanner

d) 12,3 *m* HCl;
e) 15,2 *m* HNO_3;
R. a) 24,5 cm^3
R. c) 0,783 cm^3
R. e) 0,00331 cm^3

100 cm^3 soluție HCl $1{,}02 \times 10^{-3}$ *m*
250 cm^3 soluție HNO_3 2,0 *m*
R. b) 100 cm^3
R. d) 0,0083 cm^3

Rezolvare. 16. c)

Soluția 0,250 *m* conține:

$$63 \times 0{,}250 \times \frac{50}{1000} = 0{,}787 \text{ g } HNO_3$$

Volumul de soluție 16 *m* HNO_3:

$$63 \times 16 \times \frac{v}{1000} = 0{,}787, \text{ de unde } v = 0{,}783 \text{ cm}^3$$

17. Care este molaritatea unei soluții de H_2SO_4, dacă pentru neutralizarea a 12 cm^3 de soluție, se consumă 30 cm^3 soluție KOH 2 *m*.

Care va fi molaritatea soluției de acid, dacă se adaugă 1,2 kg apă?

R. 2,5 *m*; 0,024 *m*.

18. Reacționează *a* g calcar de 80% puritate cu *b* l soluție HCl 5 *m*. Reacția este totală și rezultă 132 g CO_2. Se cere *a* și *b*?

R. a) 375 g calcar 80%; b) 1,2 l HCl 5 *m*.

19. Se dă 18 g soluție NaOH, în care NaOH reprezintă 1/5 din solvent. Această soluție se neutralizează cu HNO_3.
Se cere:
a) consumul de HNO_3;
b) molaritatea soluției de NaOH, considerînd ρ soluție $\simeq 1 g/cm^3$.

R. a) 4,7 g; b) 4,1 *m*.

20. Se dă 2 kg piatră de var cu 25% steril. CO_2 rezultat la descompunerea termică, se absoarbe complet într-o soluție NaOH cu $\rho = 1{,}23 g/cm^3$. Se cere volumul și molaritatea soluției de NaOH 20%.

R. 4,86 l și 6,2 *m*.

Scanned with OKEN Scanner

4.1.3. *Concentrația normală (valară) a soluțiilor*

O soluție normală (1 *n*) conține 1 echivalent gram (1 val) substanță dizolvată la 1000 cm^3 soluție.

Prin *normalitatea* (*n*) a unei soluții, se înțelege numărul de echivalenți gram substanță dizolvată la 1000 cm^3 soluție.

4.1.3.1. Stabilirea unor formule

a. Se dă: S — masa unei soluții (în g), x — masa substanței dizolvate (în g) E — masa 1 echiv-g substanță dizolvată (în g) și ρ — densitatea soluției (în g/cm^3). Se cere formula care exprimă normalitatea n a soluției.

Rezolvare.

$$\begin{cases} \dfrac{S}{\rho} \text{ cm}^3 \text{ soluție} \ldots \dfrac{x}{E} \text{ echiv-g substanță dizolvată} \\ 1000 \text{ cm}^3 \text{ soluție} \ldots \dfrac{x}{E} \cdot \dfrac{\rho}{S} \cdot 1000 \text{ echiv-g substanță dizolvată} \end{cases}$$

sau

$$n = \frac{x}{E}\,\frac{\rho}{S} \cdot 1000 \qquad (4.8)$$

b. Relații de convertire *c-m-n*:

1. convertirea *c-n*

Din (4.1) : $\dfrac{x}{S} = \dfrac{c}{100}$, valoare care, înlocuită în relația (4.8) conduce la:

$$n = \frac{10\rho c}{E} \quad (4.9) \quad \text{și} \quad c = \frac{nE}{10 \cdot \rho} \qquad (4.10)$$

2. convertirea $m - n$

Din (4.4) : $\dfrac{x}{S} = \dfrac{m \cdot M}{\rho \cdot 1000}$, valoare care, înlocuită în relația (4.8) conduce la:

$$n = \frac{m \cdot M}{E} \quad (4.11) \quad \text{și} \quad m = \frac{nE}{M} \quad (4.12)$$

Scanned with OKEN Scanner

c. O formulă cu aplicații multiple.

Se pornește de la aplicația: să se determine cantitatea de substanță dizolvată în:

1) 1000 cm^3 soluție H_2SO_4 1 n;
2) 500 cm^3 soluție H_2SO_4 1n;
3) 250 cm^3 soluție H_2SO_4 0,5 n.

Rezolvarea conduce la rezultatele:

$$1)\ \frac{98}{2}\ g;\quad 2)\ \frac{98}{2}\times\frac{500}{1000}g;\quad 3)\ \frac{98}{2}\times 0{,}5\times\frac{250}{1000}\ g.$$

iar rezultatul de la exemplul 3 se generalizează:

$$\text{masa 1 echiv.-g} \times \text{normalitate } (n) \times \frac{\text{volum dat}(v)}{\text{volum definiție}} = \text{masa subst. dizolv.} \qquad (4.13)$$

4.1.3.2. Aplicații de calcul

1. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin:

a) 500 cm^3 soluție $MgSO_4$ 0,1 n — R. 3 g
b) 400 cm^3 soluție $MgCl_2$ 0,2 n — R. 3,8 g
c) 800 cm^3 soluție $Al_2(SO_4)_3$ 0,6 n — R. 27,36 g
d) 1200 cm^3 soluție $CuSO_4$ 1,2 n — R. 115,2 g

Rezolvare. 1. d)

$$\frac{160}{2}\times 1{,}2\times\frac{1200}{1000}=115{,}2\ g\ CuSO_4$$

2. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin, 2,5 l soluție:

a) $Cu(NO_3)_2$ 0,5 n — R. 117,5 g
b) $Al_2(SO_4)_3$ 0,2 n — R. 28,5 g
c) $MgSO_4$ 0,4 n — R. 60 g
d) $CdCl_2$ 0,04 n — R. 9,2 g

3. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin:

a) 80 cm^3 soluție $CaBr_2$ 0,02 n;
b) 120 cm^3 soluție $Fe_2(SO_4)_3$ 1/25 n;
c) 0,250 l soluție $CdSO_4$ 0,01 n.

Scanned with OKEN Scanner

4. Ce cantitate de substanță trebuie luată: pentru a obține:

a) $CdCl_2 \cdot H_2O$ — 150 cm^3 soluție $CdCl_2$ 1/20 *n*

b) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — 1200 cm^3 soluție $Na_2S_2O_3$ 0,02 *n*

c) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 800 cm^3 soluție $ZnSO_4$ $4 \times 10^{-2} n$

d) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — 1,5 l soluție Na_2SO_4 $3 \times 10^{-2} n$

Rezolvare. 4. a)

$$\frac{183}{2} \times \frac{1}{20} \times \frac{150}{1000} \simeq 0{,}68 \text{ g } CdCl_2$$

$$0{,}68 \times 201/183 \simeq 0{,}74 \text{ g } CdCl_2 \cdot H_2O$$

NOTA. Nu s-a ținut seama de apa de cristalizare, care în mod normal se adaugă la soluție.

5. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin:

1. A. a)	1600	g	soluție KOH 11,2%	R.	179,2	g
b)	1,2	kg	soluție HNO_3 12,6%	R.	151,2	g
c)	400	g	soluție NaCl 5,85%	R.	23,4	g
B. a)	2,5	l	soluție NaOH 0,5 *m*	R.	50	g
b)	1,2	l	soluție H_2SO_4 1/5 *m*	R.	23,5	g
c)	0,8	l	soluție $CuSO_4$ 1/20 *m*	R.	6,38	g
C. a)	1,5	l	soluție $Ca(OH)_2$ 0,02 *n*	R.	1,11	g
b)	0,6	l	soluție $MgCl_2$ 1/4 *n*	R.	7,12	g
c)	0,250	l	soluție $Al_2(SO_4)_3$ 1/50 *n*	R.	0,285	g
2. A. a)	0,4	kg	soluție $MgCl_2$ 10%	R.	40	g
b)	0,8	kg	soluție $CuCl_2$ 20%	R.	160	g
c)	0,6	kg	soluție $AlCl_3$ 30%	R.	180	g
B. a)	0,8	l	soluție $FeSO_4$ 1/2 *m*	R.	60,8	g
b)	0,6	l	soluție $Fe_2(SO_4)_3$ 1/4 *m*	R.	60	g
c)	0,4	l	soluție $MgSO_4$ 1/6 *m*			
C. a)	1,2	l	soluție $NaNO_3$ 1/10 *n*			
b)	2,4	l	soluție $Ca(NO_3)_2$ 1/20 *n*			
c)	3,6	l	soluție $Al(NO_3)_3$ 1/30 *n*			

Scanned with OKEN Scanner

6. Se cere normalitatea soluțiilor de mai jos, știind că la 1 l, conțin:

A.	a) 10,6 g Na_2CO_3	R. 0,2	n
	b) 8 g $CuSO_4$	R. 0,1	n
	c) 9,5 g $MgCl_2$	R. 0,2	n
B.	a) 19,6 g H_2SO_4	R. 0,4	n
	b) 13,35 g $AlCl_3$	R. 0,3	n
	c) 2,08 g $BaCl_2$	R. 0,02	n
C.	a) 1,52 g $FeSO_4$	R. 0,02	n
	b) 12,7 g $FeCl_2$	R. 0,2	n
	c) 16,25 g $FeCl_3$	R. 0,3	n

Rezolvare. 6. C. a)

$$\frac{152}{2} \times n \times \frac{1000}{1000} = 1{,}52, \text{ de unde } n = 0{,}02$$

7. Se cere normalitatea soluțiilor care conțin:

a) 3,2 g $CuSO_4$ la 0,2 l soluție;
b) 1,52 g $FeSO_4$ la 0,4 l soluție;
c) 9,8 g H_2SO_4 la 400 cm^3 soluție;
d) 1,06 g Na_2CO_3 la 600 cm^3 soluție.

Rezolvare. 7. a)

$$\frac{160}{2} \times n \times \frac{200}{1000} = 3{,}2 \text{ de unde: } n = 0{,}2$$

8. Se cere normalitatea soluțiilor de:

a) HCOOH 88% cu $\rho = 1{,}20$ g/cm^3	R. 23	n
b) $HClO_4$ 70% cu $\rho = 1{,}67$ g/cm^3	R. 11,7	n
c) HBr 47% cu $\rho = 1{,}50$ g/cm^3	R. 8,7	n

Rezolvare. 8. a) Se consideră 1 l soluție:

$$\frac{46}{1} \times n \times \frac{1000}{1000} = 1000 \times 1{,}2 \times \frac{88}{100}, \text{ de unde } n \simeq 23$$

9. Ce volum de soluție trebuie diluat: pentru a obține:

a) H_3PO_4 6 n	200 cm^3 soluție 1/3 n	R. 11,1 cm^3
b) H_2SO_4 5 n	400 cm^3 soluție 1/2,5 n	R. 32 cm^3
c) HNO_3 4 n	600 cm^3 soluție 1/2 n	R. 75 cm^3
d) $CuSO_4$ 3 n	300 cm^3 soluție 0,01 n	R. 1 cm^3

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare. 9. c)

$$\frac{63}{1} \times \frac{1}{2} \times \frac{600}{1000} = 18{,}9 \text{ g } HNO_3$$

$$\frac{63}{1} \times 4 \times \frac{v}{1000} = 18{,}9, \text{ de unde, } v = 75 \text{ cm}^3 \text{ soluție } 4\ n$$

10. Se amestecă:

a) 1500 g soluție NaOH 20%; 1,5 l soluție NaOH 1/2 *m*; 1 kg apă distilată.

b) 1200 g soluție H_2SO_4 4,9%; 2 l soluție H_2SO_4 0,2 *m*; 400 cm³ apă distilată.

Considerînd ρ sol = 1 g/cm³, să se determine *c*, *m* și *n* a soluției finale.

R. a) $c = 8{,}25\%$; $m = 2{,}06$; $n = 2{,}06$;
R. b) $c = 2{,}7\ \%$; $m = 0{,}27$; $n = 0{,}54$.

Rezolvare. 10. B.

$$\text{m soluție} = 1200 + 2000 + 400 = 3600 \text{ g}$$

$$mH_2SO_4 = 1200 \times \frac{4{,}9}{100} + 98 \times 0{,}2 \times \frac{2000}{1000} = 98 \text{ g}$$

$$c = \frac{98}{3600} \times 100 = 2{,}7\%$$

$$v_{solutie} = 3600 \text{ cm}^3$$

$$98 \times m \times \frac{3600}{1000} = 98, \text{ de unde } m = 0{,}27$$

$$n = 2m = 2 \times 0{,}27 = 0{,}54 \text{ sau}$$

$$\frac{98}{2} \times n \times \frac{3600}{1000} = 98, \text{ de unde } n = 0{,}54$$

11. Se amestecă:

A. 400 g soluție NaOH 11% cu ρ = 1,12 g/cm³;
400 g soluție NaOH 22% cu ρ = 1,22 g/cm³;
400 g soluție NaOH 33% cu ρ = 1,36 g/cm³;
800 cm³ apă distilată. Se cere *c*, *m* și *n* a soluției finale.

R. $c = 13{,}2\%$; $m = 3{,}7$; $n = 3{,}7$.

Scanned with OKEN Scanner

B. 600 g soluție 20% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}14$ g/cm³;
600 g soluție 40% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}3$ g/cm³;
600 g soluție 60% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}5$ g/cm³;
20 moli apă distilată. Se cere c, m și n a soluției finale.

R. $c = 33{,}3\%$; $m = 4{,}2$; $n = 8{,}4$.

Rezolvare. 11. A.

$$\text{m soluție} = 400 + 400 + 400 + 800 = 2000 \text{ g}$$

$$\text{m NaOH} = 400 \times \frac{11}{100} + 400 \times \frac{22}{100} + 400 \times \frac{33}{100} = 264 \text{ g}$$

$$c = 264/2000 \times 100 = 13{,}2\%$$

$$v_{soluție} = \frac{400}{1{,}12} + \frac{400}{1{,}22} + \frac{400}{1{,}36} + 800 = 1780 \text{ cm}^3$$

$$40 \times m \times \frac{1780}{1000} = 264, \text{ de unde } m = 3{,}7$$

$$n = m = 3{,}7$$

12. Se amestecă:

6 l soluție 4 n A.	Se cere concentrația nor-	R. 2 n
4 l soluție 2 n B.	mală a substanțelor A,	R. 2/3 n
2 l soluție 1 n C.	B și C, în soluția finală.	R. 1/6 n

Rezolvare.

$$1 \text{ val } A \times 4 \times \frac{6000}{1000} = x \text{ g } A, \text{ de unde } x = 24 \text{ val } A$$

$$1 \text{ val } B \times 2 \times \frac{4000}{1000} = y \text{ g } B, \text{ de unde } y = 8 \text{ val } B$$

$$1 \text{ val } C \times 1 \times \frac{2000}{1000} = z \text{ g } C, \text{ de unde } z = 2 \text{ val } C$$

$$1 \text{ val } A \times n_1 \times \frac{12000}{1000} = 24 \text{ val } A, \text{ de unde } n_1 = 2$$

$$1 \text{ val } B \times n_2 \times \frac{12000}{1000} = 8 \text{ val } B, \text{ de unde } n_2 = 2/3$$

$$1 \text{ val } C \times n_3 \times \frac{12000}{1000} = 2 \text{ val } C, \text{ de unde } n_3 = 1/6$$

Scanned with OKEN Scanner

13. Avem la dispoziție o soluție:

A. H_2SO_4 98% cu $\rho = 1{,}84$ g/cm³ și trebuie să preparăm:
a) 2 l soluție 0,4 n; b) 0,5 l soluție 1,5 n.

B. HCl 38% cu $\rho = 1{,}19$ g/cm³ și trebuie să preparăm:
a) 3 l soluție 0,5 n; b) 0,5 l soluție 2 n.

Cum procedăm?

R.A. a) 21,1 cm³ soluție 98% se aduc la 2 l, cu apă distilată;
b) 20 cm³ soluție 98% se aduc la 0,5 l cu apă distilată.

R.B. a) 121 cm³ soluție 38% se aduc la 3 l cu apă distilată;
b) 80 cm³ soluție 38% se aduc la 0,5 l apă distilată.

Rezolvare. 13. A. a)

2 l soluție 0,4 n conțin:

$$\frac{98}{2} \times 0{,}4 \times \frac{2000}{1000} = 39{,}2 \text{ g } H_2SO_4,$$ cu care formăm o soluție

98% cu $\rho = 1{,}84$ g/cm³, al cărei volum este:

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{39{,}2 \times 100/98}{1{,}84} = 21{,}1 \text{ cm}^3$$

Deci se iau 21,1 cm³ din soluția dată și se aduce cu apă distilată la 2000 cm³.

14. a) se dă 2 l soluție NaOH 1 n. Se cere volumul soluției H_2SO_4 0,5 n care neutralizează baza. Se va răspunde fără calcule.

R = 4000 cm³ H_2SO_4 0,5 n.

b) se dă 1,5 l soluție KOH 3 n. Se cere volumul soluției H_3PO_4 0,5 n care neutralizează baza. Se va răspunde fără calcule.

R = 9000 cm³ H_3PO_4 0,5 n.

Rezolvare. 14. A.

2 l soluție bază monoacidă 1 n se neutralizează cu 2 l soluție acid bibazic, la aceeași normalitate: la $n = 0{,}5$, se consumă 4 l soluție H_2SO_4 0,5 n.

Scanned with OKEN Scanner

Verificare: $\frac{40}{1} \times 1 \times \frac{2000}{1000} = 80$ g NaOH

$2\ NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

2×40 g NaOH ... 98 g H_2SO_4

$\frac{98}{2} \times 0{,}5 \times \frac{v}{1000} = 98$, de unde

$v = 4000$ cm^3 H_2SO_4 0,5 n

15. x cm^3 soluție HCl 0,5 n reacționează complect cu y cm^3 soluție NaOH 2 n. Se formează 5,85 g sare. Se cere x și y.

R. $x = 200$ cm^3 și $y = 50$ cm^3

4.1.4. *Titrul soluțiilor*

Prin *titrul* T al unei soluții, se înțelege cantitatea (în g) de substanță dizolvată la 1 cm^3 soluție.

4.1.4.1. **Stabilirea unor formule**

a) se dă: S — masa unei soluții (în g), x — masa substanței dizolvate (în g) și ρ — densitatea soluției (în g/cm^3).

Se cere formula care exprimă titrul T al soluției.

Rezolvare.

$$\begin{cases} \frac{S}{\rho} \text{ cm}^3 \text{ soluție ... } x \text{ g substanță dizolvată} \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ soluție ... } \frac{x \cdot \rho}{S} \text{ g substanță dizolvată} \end{cases}$$

sau

$$T = \frac{x\rho}{S} \qquad (4.14)$$

b) relații de convertire $c - m - n - T$

1. Convertire $c - T$

Scanned with OKEN Scanner

Din (4.1): $\frac{x}{S} = \frac{c}{100}$, valoare care înlocuită în (4.14) conduce la:

$$c = \frac{100 \cdot T}{\rho} \qquad (4.15) \qquad \text{și} \qquad T = \frac{c\rho}{100} \qquad (4.16)$$

2. Convertirea $m - T$

Din (4.14): $\frac{x}{S} = \frac{T}{\rho}$, valoare care înlocuită în (4.4) conduce la:

$$m = \frac{1000 \times T}{M} \qquad (4.17) \qquad \text{și} \qquad T = \frac{m \times M}{1000} \qquad (4.18)$$

3. Convertirea $n - T$

Din (4.14): $\frac{x}{S} = \frac{T}{\rho}$, valoare care înlocuită în (4.9) conduce la:

$$n = \frac{1000 \times T}{E} \qquad (4.19) \qquad \text{și} \qquad T = \frac{n \times E}{1000} \qquad (4.20)$$

Tabelul 4.1

Relații de convertire

	c	m	n	T
c	–	$c = m \frac{M \cdot 100}{\rho 1000}$	$c = n \frac{E \cdot 100}{\rho 1000}$	$c = T \cdot \frac{100}{\rho}$
m	$m = c \frac{\rho 1000}{M \cdot 100}$	–	$m = n \cdot \frac{E}{M}$	$m = T \frac{1000}{M}$
n	$n = c \frac{\rho 1000}{E \cdot 100}$	$n = m \cdot \frac{M}{E}$	–	$n = T \frac{1000}{E}$
T	$T = \frac{c}{100} \rho$	$T = m \frac{M}{1000}$	$T = n \frac{E}{1000}$	–

Notații: c – concentrația procentuală, m – molaritatea, n – normalitatea, T – titrul, M – 1 mol substanță dizolvată, E – 1 val substanță dizolvată, ρ – densitatea soluției.

Scanned with OKEN Scanner

4.1.4.2. Aplicații de calcul

1. Să se determine titrul soluțiilor de mai jos:

A.	a) H_2SO_4 32%	cu $\rho = 1{,}235$ g/cm³	R. 0,395
	b) H_2SO_4 50%	cu $\rho = 1{,}395$ g/cm³	R. 0,697
	c) H_2SO_4 69%	cu $\rho = 1{,}600$ g/cm³	R. 1,104
B.	a) HNO_3 20%	cu $\rho = 1{,}115$ g/cm³	R. 0,223
	b) HNO_3 39%	cu $\rho = 1{,}240$ g/cm³	R. 0,484
	c) HNO_3 50%	cu $\rho = 1{,}310$ g/cm³	R. 0,655
C.	a) NaOH 20%	cu $\rho = 1{,}22$ g/cm³	R. 0,244
	b) NaOH 34%	cu $\rho = 1{,}37$ g/cm³	R. 0,466
	c) NaOH 50,5%	cu $\rho = 1{,}53$ g/cm³	R. 0,773

Rezolvare. 1. A. c) Considerăm 1 l soluție:

$$T = \frac{m_{H_2SO_4}}{v_{solutie}} = \frac{1000 \times 1{,}6 \times \frac{69}{100}}{1000} = 1{,}104$$

2. Să se determine titrul soluțiilor de mai jos:

A.	a) HCl $1n$	R. 0,0365
	b) H_2SO_4 $2n$	R. 0,098
	c) H_3PO_4 $3n$	R. 0,098
B.	a) NaOH 0,5 m	R. 0,020
	b) KOH 1,5 m	R. 0,084
	c) NH_3 2,5 m	R. 0,0425

Rezolvare. 2.A. b) Considerăm 1 l soluție:

$$\frac{98}{3} \times 3 \times \frac{1000}{1000} = 98 \text{ g și } T = \frac{98}{1000} = 0{,}098$$

3. Să se determine m, n și T al soluțiilor:

A.	a) HCl 35,2% cu $\rho = 1{,}175$ g/cm³	R. 11,33; 11,33; 0,414.
	b) HNO_3 50% cu $\rho = 1{,}310$ g/cm³	R. 10,39; 10,39; 0,655.
	c) H_2SO_4 50% cu $\rho = 1{,}395$ g/cm³	R. 6,9 ; 13,8 ; 0,6793.
B.	a) NaOH 40% cu $\rho = 1{,}430$ g/cm³	R. 14,3 ; 14,3 ; 0,572.
	b) KOH 50% cu $\rho = 1{,}510$ g/cm³	R. 13,5 ; 13,5 ; 0,755.
	c) NH_3 26% cu $\rho = 0{,}904$ g/cm³	R. 13,82; 13,82; 0,235.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare. 3. A. c) considerăm 1 l soluție:

$$m = \frac{1000 \times 1{,}395 \times 50/100}{98} = \frac{697{,}5}{98} = 7{,}1$$

$$n = 2m \simeq 14;$$

$$T = \frac{697{,}5}{1000} = 0{,}6975$$

4. Se amestecă:

A. 1500 g soluție NaOH 20%;
1,5 l soluție NaOH 1/2 m;
1 kg apă distilată.

R. $c = 8{,}25\%$;
$m = n = 2{,}07$;
$T = 0{,}0825$.

B. 1,2 kg soluție H_2SO_4 4,9%;
2 l soluție H_2SO_4 1/5 m;
0,25 kmol apă distilată.

R. $c = 1{,}27\%$;
$m = 0{,}13$;
$n = 2m = 0{,}26$;
$T = 0{,}012$.

Considerînd ρ soluție $= 1$ g/cm³, să se determine c, m, n și T a soluției finale.

Rezolvare. 4. A.

$$\text{m soluție} = 1500 + 1500 + 1000 = 4000 \text{ g}$$

$$\text{m NaOH} = 1500 \times \frac{20}{100} + 40 \times \frac{1}{2} \times \frac{1500}{1000} = 330 \text{ g}$$

$$c = 330 \times \frac{100}{4000} = 8{,}25\%$$

$$v_{soluție} = 4000 \text{ cm}^3$$

$$40 \times m \times \frac{4000}{1000} = 330, \text{ de unde } m \simeq 2{,}07$$

$$n = m = 2{,}07; \quad T = \frac{330}{4000} = 0{,}0825.$$

5. Se amestecă:

A. 200 cm³ soluție H_2SO_4 14% cu $\rho = 1{,}09$ g/cm³
200 cm³ soluție H_2SO_4 20% cu $\rho = 1{,}14$ g/cm³
200 cm³ soluție H_2SO_4 60% cu $\rho = 1{,}52$ g/cm³

R. $c = 34{,}9\%$;
$m = 4{,}45$;
$n = 8{,}9$;
$T = 0{,}436$.

Scanned with OKEN Scanner

B. 400 cm³ soluție KOH 10% cu $\rho = 1{,}07$ g/cm³
400 cm³ soluție KOH 16% cu $\rho = 1{,}12$ g/cm³
400 cm³ soluție KOH 22% cu $\rho = 1{,}18$ g/cm³

R. $c = 16\%$;
$m = 3{,}2$;
$n = 3{,}2$;
$T = 0{,}182$.

Să se determine c, m, n și T a soluției finale.

Rezolvare. 5. B.

$$\text{m soluție} = 400 \times 1{,}07 + 400 \times 1{,}12 + 400 \times 1{,}18 = 1348 \text{ g}$$

$$\text{m KOH} = 400 \times 1{,}07 \times \frac{10}{100} + 400 \times 1{,}12 \times \frac{16}{100} +$$

$$+ 400 \times 1{,}18 \times \frac{22}{100}$$

$$\text{m KOH} = 218{,}32 \text{ g}$$

$$c = 218{,}32 \times \frac{100}{1348} \simeq 16\%$$

$$v \text{ soluție} = 400 + 400 + 400 = 1200 \text{ cm}^3$$

$$56 \times m \times \frac{1200}{100} = 218{,}32, \text{ de unde } m \simeq 3{,}2$$

$$n = m = 3{,}2; \quad T = 218{,}32 : 1200 \simeq 0{,}182.$$

6. Se cere m, n și T al soluțiilor de:

a) $CdSO_4$ 25% cu $\rho = 1{,}3$ g/cm³
b) H_2SO_4 25% cu $\rho = 1{,}21$ g/cm³
c) KOH 8% cu $\rho = 1{,}06$ g/cm³

R. $m = 1{,}55$; $n = 3{,}1$; $T = 0{,}325$.
R. $m = 3{,}1$; $n = 6{,}2$; $T = 0{,}303$.
R. $m = 1{,}5$; $n = 1{,}5$; $T = 0{,}085$.

7. Titrul unei soluții de HNO_3 este $T = 0{,}122$ și are $\rho = 1{,}064$ g/cm³. Se cere c și n a soluției.

R. $c = 11{,}4\%$; $n = 2$.

8. Se cere T și m a soluției de NH_3, știind că 20 cm³ soluție, se neutralizează cu 16 cm³ soluție HCl cu $T = 0{,}049$.

R. $T = 0{,}036$; $m = 1$.

Scanned with OKEN Scanner

9. O soluție de $CH_3—COOH$ cu $\rho = 1{,}013$ g/cm³ și cu $T = 0{,}1013$, reacționează cu 800 g soluție de KOH cu $\rho = 1{,}13$ g/cm³ și cu $T = 0{,}1582$. Se cere: a) c a celor două soluții și b) masa soluției de acid.

R. a) 10% (sol. acid) și 14% (sol bază; b) 1200 g.

10. Să se calculeze titrul unei soluții de HCl, dacă pentru neutralizare se consumă un volum egal de soluție NaOH cu $T = 0{,}00395$ g/cm³. (Se va lua ca bază de calcul, volumul de 20 cm³ soluție de HCl).

R. $T = 0{,}00360$

4.1.5. *Fracția molară*

4.1.5.1. **Generalități.** Considerînd o soluție binară ce conține n_1 mol solvent și n_2 mol substanță dizolvată, atunci fracțiile molare x_1 (a solventului) și x_2 (a substanței dizolvate) sînt:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (4.21), \quad \text{și} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (4.22)$$

unde: $x_1 + x_2 = 1$

4.1.5.2. Aplicații de calcul

1. Să se calculeze fracțiile molare ale componenților soluțiilor apoase de:

A. a) HCl 3,65% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0{,}02$
   b) H_2SO_4 9,8% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0{,}02$
   c) H_3PO_4 19,6% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0{,}02$

B. a) NaOH 4,0% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0{,}02$
   b) UOH 11,2% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0.02$
   c) NH_3 3,4% — R. $x_1 = 0{,}96$; $x_2 = 0{,}04$

C. a) NaCl 5,85% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0{,}02$
   b) $CuSO_4$ 16,0% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0{,}02$
   c) $AlCl_3$ 13,35% — R. $x_1 = 0{,}98$; $x_2 = 0.02$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare. 1. C. b) considerăm 100 g soluție:

$$x_1 = \frac{\frac{84}{18}}{\frac{84}{18}+\frac{16}{160}} = 0{,}98 \text{ și } x_2 = \frac{\frac{16}{160}}{\frac{84}{18}+\frac{16}{160}} = 0{,}02$$

2. Să se determine fracția molară a substanței dizolvate, în soluțiile de:

A. a) HCl cu $\rho = 1{,}065$ g/cm³ R. 0,07
b) HCl cu $\rho = 1{,}175$ g/cm³ R. 0,07
c) H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}235$ g/cm³ R. 0,07
d) H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}600$ gc/m³ R. o,05

B. a) NNO_3 cu $\rho = 1{,}115$ g/cm³ R. 0,06
b) NNO_3 cu $\rho = 1{,}310$ g/cm³ R. 0,2
c) NaOH cu $\rho = 1{,}22$ g/cm³ R. 0,1
d) NaOH cu $\rho = 1{,}43$ g/cm³ R. 0,23

Rezolvare. 2 B. d)

Soluția NaOH cu $\rho = 1{,}43$ g/cm³ are $c = 40\%$ (din tabele). Considerînd 100 g soluție și apoi rezolvare ca la exercițiul 1 și $x_2 = 0{,}23$.

3. Să se stabilească valoarea fracției molare a substanței dizolvate, în soluțiile de:

a) HCl 4 *m* cu $\rho = 1{,}065$ g/cm³
b) NNO_3 10 *m* cu $\rho = 1{,}300$ g/cm³
c) H_2SO_4 8 *m* cu $\rho = 1{,}235$ g/cm³
d) NaOH 8 *n* cu $\rho = 1{,}275$ g/cm³
e) KOH 10 *n* cu $\rho = 1{,}400$ g/cm³

Rezolvare. 3. e.

1 l soluție cîntărește $1\,000 \times 1{,}4 = 1\,400$ g și conține:

$\frac{56}{1} \times 10 \times \frac{1000}{1000} = 560$ g KOH, iar la 100 g soluție se găsesc:

$100 \times 560/1\,400 = 40$ g KOH, adică $c = 40\%$.

Se rezolvă apoi ca exercițiul 1 și se obține $x_2 = 0{,}175$.

Scanned with OKEN Scanner

4. Care este fracția molară a substanței dizolvate într-o soluție de:

a) HCl cu $T = 0,243$ și $\rho = 1,10$ g/cm^3
b) HNO_3 cu $T = 0,937$ și $\rho = 1,40$ g/cm^3
c) H_2SO_4 cu $T = 1,105$ și $\rho = 1,60$ g/cm^3
d) NaOH cu $T = 0,710$ și $\rho = 1,50$ g/cm^3
e) KOH cu $T = 0,565$ și $\rho = 1,40$ g/cm^3.

Rezolvare. 4.a.

1 l soluție cîntărește $1\,000 \times 1,10 = 1\,100$ g și conține:

$1\,000 \times 0,243 = 243$ g HCl, iar la 100 g soluție:

$100 \times 243/1100 = 22$ g HCl, adică $c = 22\%$.

Se rezolvă ca la exercițiul 1 și se obține $x_2 = 0,12$.

4.1.6. *Concentrația molală a soluțiilor*

4.1.6.1. **Generalități.** O soluție molală conține 1 mol substanță dizolvată la 1 000 g solvent.

Prin *molalitatea* unei soluții, se înțelege numărul de moli substanță dizolvată la 1 000 g solvent.

4.1.6.2. **Aplicații de calcul**

1. Să se determine molalitatea unei soluții de:

A.	a) HCl	18,25%	R. 6,1
	b) H_2SO_4	19,6 %	R. 2,5
	c) HNO_3	12,6 %	R. 2,3
B.	a) NaOH	16 %	R. 4,7
	b) KOH	28 %	R. 6,9
	c) NH_3	3,4 %	R. 2
C.	a) NaCl	5,85%	R. 1
	b) $CuSO_4$	16 %	R. 1,2
	c) $Al_2(SO_4)_3$	34,2 %	R. 1,5

Rezolvare. 1. B. a)

la 100 g soluție: 16 g NaOH și 84 g H_2O

la 1000 g H_2O: $\dfrac{1000 \times \dfrac{160}{40}}{840} = 4,7$ mol NaOH, deci soluția este 4,7 molală.

Scanned with OKEN Scanner

2. Să se calculeze molalitatea soluțiilor:

A.	a) HCl	9,5 m cu $\rho = 1,15$ g/cm^3	R. 11,8
	b) HNO_3	10,4 m cu $\rho = 1,31$ g/cm^3	R. 15,8
	c) H_2SO_4	22,6 n cu $\rho = 1,60$ g/cm^3	R. 23
B.	a) $NaOH$	14,3 m cu $\rho = 1,43$ g/cm^3	R, 16,5
	b) KOH	7,8 m cu $\rho = 1,32$ g/cm^3	R. 8,8
	c) NH_3	12,8 m cu $\rho = 0,91$ g/cm^3	R. 18,4

Rezolvare. 2. A. c)

1 l soluție cîntărește $1\,000 \times 1,6 = 1600$ g și conține:

$$\frac{98}{2} \times 22,6 \times \frac{1000}{1000} = 1107,4 \text{ g } H_2SO_4$$

la 1 600 g soluție, se găsesc: 1 600—1 107,5 = 492,6 g apă

$$492,6 \text{ g apă} \ldots \frac{1107,4}{98} \text{ mol } H_2SO_4$$

1 000 g apă ... $x = 23$ mol H_2SO_4 deci soluția este 23 molală.

3. Se cere molalitatea soluțiilor de:

A.	a) HCl	cu $\rho = 1,15$ g/cm^3 și cu	346,6 g acid la litru
	b) HNO_3	cu $\rho = 1,31$ g/cm^3 și cu	655 g acid la litru
	c) H_2SO_4	cu $\rho = 1,6$ g/cm^3 și cu	1 105,4 g acid la litru
B.	a) $NaOH$	cu $\rho = 1,43$ g/cm^3 și cu	572 g bază la litru
	b) KOH	cu $\rho = 1,32$ g/cm^3 și cu	436 g bază la litru
	c) NH_3	cu $\rho = 0,91$ g/cm^3 și cu	218,6 g bază la litru

R. A. a) 10,5; b) 15,8; c) 23;
R. B. a) 16,5; b) 8,8; c) 18,4.

Rezolvare. 3. B. b)

1 l soluție cîntărește: $1\,000 \times 1,32 = 1\,320$ g și conține

436 KOH și 1 320 — 436 = 884 g apă

$$\text{la 1000 g apă} \ldots \frac{1000 \times \frac{436}{56}}{884} = 8,8 \text{ mol } KOH,$$

deci soluția este 8,8 molală.

Scanned with OKEN Scanner

4. Se amestecă:

A. 400 g soluție NaOH 40%;
600 g soluție NaOH 20%;
800 g apă distilată.

B. 1,2 kg soluție H_2SO_4 20%;
0,8 kg soluție H_2SO_4 40%;
1,2 kg apă distilată.

Se cere c și molalitatea soluției finale.

R. A. 15,5%; 4,6; R. B. 17,5%; 2,08

Rezolvare. 4. A.

$$m \text{ soluție} = 400 + 600 + 800 = 1\,800 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 400 \times \frac{40}{100} + 600 \times \frac{20}{100} = 280 \text{ g}$$

$$c = 280 \frac{100}{1800} \simeq 15{,}5\%$$

soluția conține: 1 800 — 280 = 1 520 g apă și

$\frac{280}{40} = 7{,}0$ mol NaOH, iar la 1 000 g apă:

$\frac{1000 \times 280}{1520 \times 40} \simeq 4{,}6$ mol NaOH, deci soluția este 4,6 molală.

4.2. Amestecuri de soluții

4.2.1. *Generalități. Regula amestecurilor*

Concentrația unei soluții se poate modifica pe mai multe căi; astfel:

— se poate *concentra*, prin îndepărtarea unei părți de solvent, prin adăugarea unei cantități de solvat, prin adăugarea unei cantități dintr-o soluție (de același fel) mai concentrată ș.a.

— se poate *dilua*, prin adăugarea unei cantități de solvent, prin îndepărtarea unei părți de solvat, prin adăugarea unei cantități dintr-o soluție (de același fel) mai diluată ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

4.2.2. *Deducția unor formule* *

Pentru început, să considerăm două soluții: o soluție 1, cu masa (sau volumul) X_1. ce conține: $a_1\%$ solvat A sau $b_1\%$ solvent B, și o soluție 2, cu masa (sau volumul) X_2, ce conține $a_2\%$ solvat A sau $b_2\%$ solvent B.

Din datele considerate, rezultă că:

$$X = X_1 + X_2 \tag{4.23}$$

în care X reprezintă masa (sau volumul) soluției finale.

În continuare, vom considera două ipoteze: **

ipoteza I. $a_2 > a > a_1$ sau $b_2 < b < b_1$

ipoteza II. $a_1 > a > a_2$ sau $b_1 < b < b_2$

Ipoteza I. $a_2 > a > a_1$ sau $b_2 < b < b_1$

Tot din datele considerate, rezultă:

$$\text{m A} = X_1 \cdot \frac{a_1}{100} + X_2 \cdot \frac{a_2}{100} \text{ sau } \text{m A} = X \cdot \frac{a}{100} \tag{4.24}$$

și

$$\text{m B} = X_1 \cdot \frac{b_1}{100} + X_2 \cdot \frac{b_2}{100} \text{ sau } \text{m B} = X \cdot \frac{b}{100} \tag{4.24'}$$

Din (4.24) și (4.24') rezultă:

$$ax = a_1x_1 + a_2x_2 \tag{4.25}$$

și

$$bx = b_1x_1 + b_2x_2 \tag{4.25, bis}$$

din (4.25)

$$ax = a_1x_1 + a_2x_2$$
$$ax = a_1x_1 + a_2(x - x_1)$$
$$x(a_2 - a_1) = x_1(a_2 - a_1)$$

și

$$x_1 = x \cdot \frac{a - a_2}{a_2 - a_1} \tag{4.26}$$

din (4.25, bis)

$$bx = b_1x_1 + b_2x_2$$
$$bx = b_1x_1 + b_2(x - x_1)$$
$$x(b - b_2) = x_1(b_1 - b_2)$$

și

$$x_1 = x \cdot \frac{b - b_2}{b_1 - b_2} \tag{4.26, bis}$$

---

* Acest capitol se referă la diluarea soluțiilor binare (alcătuite din solvatul A și solventul B).

** O a treia ipoteză nu există. Concentrația soluției finale (a) se situează între a_1 și a_2.

Unele cărți și articole, tratează numai una din ipoteze, fără demonstrarea formulelor utilizate.

Scanned with OKEN Scanner

din (4.25):

$$ax = a_1x_1 + a_2x_2$$
$$ax = a_1(x - x_2) + a_2x_2$$
$$x(a - a_1) = x_2(a_2 - a_1)$$

și

$$x_2 = x \cdot \frac{a - a_1}{a_2 - a_1} \qquad (4.27)$$

din (4.25′):

$$bx = b_1x_1 + b_2x_2$$
$$bx = b_1(x - x_2) + b_2x_2$$
$$x(b_1 - b) = x_2(b_1 - b_2)$$

și

$$x_2 = x \cdot \frac{b_1 - b}{b_1 - b_2} \qquad (4.27, \text{ bis})$$

Ipoteza II. $a_1 > a > a_2$ *sau* $b_1 < b < b_2$

din (4.25)

$$ax = a_1x_1 + a_2x_2$$
$$ax = a_1x_1 + a_2(x - x_1)$$
$$x(a - a_2) = x_1(a_1 - a_2)$$

și

$$x_1 = x \cdot \frac{a - a_2}{a_1 - a_2} \qquad (4.28)$$

din (4.25′)

$$bx = b_1x_1 + b_2x_2$$
$$bx = b_1x_1 + b_2(x - x_1)$$
$$x(b_2 - b) = x_1(b_2 - b_1)$$

și

$$x_1 = x \cdot \frac{b_2 - b}{b_2 - b_1} \qquad (4.28, \text{ bis})$$

din (4.25):

$$ax = a_1x_1 + a_2x_2$$
$$ax = a_1(x - x_2) + a_2x_2$$
$$x(a_1 - a) = x_2(a_1 - a_2)$$

și

$$x_2 = x \cdot \frac{a_1 - a}{a_1 - a_2} \qquad (4.29)$$

din (4.25, bis):

$$bx = b_1x_1 + b_2x_2$$
$$bx = b_1(x - x_2) + b_2x_2$$
$$x(b - b_1) = x_2(b_2 - b_1)$$

și

$$x_2 = x \cdot \frac{b - b_1}{b_2 - b_1} \qquad (4.29, \text{ bis})$$

Amestecuri binare provenite prin amestecarea a n soluții binare.

Să considerăm că se amestecă n soluţii binare:

x_1 m sau volumul soluției 1 cu a_1% A și b_1% B

x_2 m sau vol. soluție 2 cu a_2% A și b_2%B

. . . . . .

x_n m sau vol. soluție n cu a_n % A și b_n%B

Scanned with OKEN Scanner

După amestecare:

$$x = x_1 + x_2 + \ldots + x_n \qquad (4.30)$$

Apoi:

$$\text{m A} = x_1 \cdot \frac{a_1}{100} + x_2 \cdot \frac{a_2}{100} + \ldots + x_n \cdot \frac{a_n}{100} \quad \text{sau}$$

$$\text{mA} = x \cdot \frac{\text{a}}{100} \qquad (4.31)$$

și

$$\text{mB} = x_1 \cdot \frac{b_1}{100} + x_2 \cdot \frac{b_2}{100} + \ldots + x_n \cdot \frac{b_n}{100} \quad \text{sau}$$

$$\text{mB} = x \cdot \frac{b}{100} \qquad (4.31')$$

iar din cele două formule, rezultă:

$$ax = a_1x_1 + a_2x_2 + \ldots + a_nx_n \qquad (4.32)$$

și

$$bx = b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_nx_n \qquad (4.32')$$

NOTA

— a, a_1, a_2, ... a_n ca și b, b_1, b_2, ... b_n pot fi exprimate în % masă, sau în alte unități (% vol., m — molaritate, n-normalitate);

— toate formulele prezentate se încadrează în regula amestecurilor;

— aplicațiile rezolvate care urmează, vor evidenția posibilitatea rezolvării lor pe două sau pe trei căi; la această parte a capitolului, se vor prezenta și „regula dreptunghiului" — o reprezentare grafică a regulii amestecurilor.

4.2.3. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

Se dă 400 g soluție H_2SO_4 49%.

Ce cantitate de apă distilată trebuie să se adauge soluției date, pentru a obține o soluție H_2SO_4 9,8%?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

o cale

$$m\ H_2SO_4 = 400 \times 49/100 = 196\ g$$

$$m\ sol.\ 9{,}8\% = 196 \times 100/9{,}8 = 2000\ g$$

$$m\ H_2O\ în\ sol.\ finală = 2000 - 196 = 1804\ g$$

$$m\ H_2O\ ce\ trebuie\ adăugată = 1804 - (400 - 196) = 1600\ g$$

a doua cale (regula amestecurilor)
Se folosesc formulele:

$$x = x_1 + x_2 \text{ și } ax = a_1x_1 + a_2x_2$$

de unde:

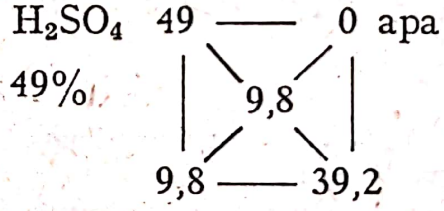
$$a(x_1 + x_2) = a_1x_1 + a_2x_2$$

și înlocuind:

$$9{,}8\ (400 + x_2) = 49{,}400 \text{ și } x_2 = 1600\ g$$

a treia cale (regula dreptunghiului)
se întocmește schema:

soluția



cu scăderea valorilor pe diagonalele dreptunghiului, deci se amestecă:

9,8 părți greut. sol. 49% cu 39,2 părți greut. apă

adică,

$$m\ H_2O = \frac{400 \times 39{,}2}{9{,}8} = 1600\ g$$

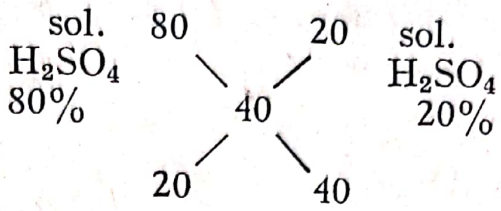
Exemplul 2.

Trebuie să preparăm 1 kg soluție H_2SO_4 40% pornind de la o soluție H_2SO_4 80% și o soluție 20%. Cum se procedează?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

o cale (regula dreptunghiului)



deci, raportul de masă fiind:

$$\text{sol. } 80\% : \text{sol. } 20\% = 20 : 40 = 1 : 2$$

se amestecă:

$$1/3 \times 1 = 0{,}33 \text{ kg sol. } 80\% \text{ și}$$
$$2/3 \times 1 = 0{,}67 \text{ kg sol. } 20\%$$

altă cale (regula amestecurilor)

notații:

x_1 m sol. 80% $a_1 \cdot 80$ și $b_1 \cdot 20$ $a_1 > a > a_2$
x_2 m sol. 20% $a_2 \cdot 20$ $b_2 \cdot 80$ și
x m sol. 40% $a \cdot 40$ $b \cdot 60$ $b_2 > b > b_1$

$$\begin{cases} x_1 = x \cdot \dfrac{a - a_2}{a_1 - a_2} = 1 \cdot \dfrac{40 - 20}{80 - 20} = \dfrac{20}{60} = \dfrac{1}{3} \cdots\cdots 0{,}33 \text{ kg sol. } 80\% \\ \text{sau} \\ x_2 = x \cdot \dfrac{b_2 - b}{b_2 - b_1} = 1 \cdot \dfrac{80 - 60}{80 - 20} = \dfrac{20}{60} = \dfrac{1}{3} \cdots\cdots 0{,}33 \text{ kg sol. } 80\% \end{cases}$$

sau:

$$\begin{cases} x_2 = x \cdot \dfrac{a_1 - a}{a_1 - a_2} = 1 \cdot \dfrac{80 - 40}{80 - 20} = \dfrac{40}{60} = \dfrac{2}{3} \cdots\cdots 0{,}67 \text{ kg sol. } 20\% \\ \text{sau} \\ x_2 = x \cdot \dfrac{b - b_1}{b_2 - b_1} = 1 \cdot \dfrac{60 - 20}{80 - 20} = \dfrac{40}{60} = \dfrac{2}{3} \cdots\cdots 0{,}67 \text{ kg sol. } 20\% \end{cases}$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 3. Trebuiesă preparăm:

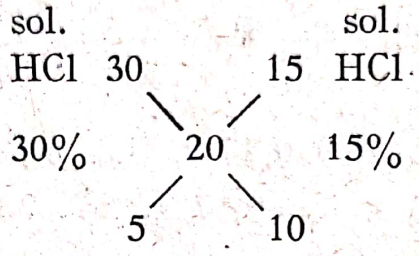
$$2\ \text{l soluţie HCl 20\% cu } \rho = 1{,}098\ \text{g/cm}^3$$

pornind de la o soluţie HCl 30% și o soluție HCl 15%. Cum se procedează?

Rezolvare.

o cale (regula dreptunghiului)

$$\text{m sol. 20\%} = 2 \times 1{,}098 = 2{,}196\ \text{kg}$$



raportul de masă fiind:

$$\text{sol. 30\%} : \text{sol. 15\%} = 5 : 10 = 1 : 2$$

se amestecă:

$1/3 \times 2{,}196 = 0{,}732$ kg soluție 30% cu
$2/3 \times 2{,}196 = 1{,}464$ kg soluție 15%

altă cale (regula amestecurilor)

$x_1 \cdot$ sol. 30% $\quad a_1 \cdot 30$
$x_2 \cdot$ sol. 15% $\quad a_2 \cdot 15 \quad a_1 > a > a_2$
$x \cdot$ sol. 20% $\quad a \cdot 20$

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= x \cdot \frac{a - a_2}{a_1 - a_2} = x \cdot \frac{20 - 15}{30 - 15} \\ x_2 &= x \cdot \frac{a_1 - a}{a_1 - a_2} = x \cdot \frac{30 - 20}{30 - 15} \end{aligned}\right\} \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{5}{10} = \frac{1}{2}$$

deci, se amestecă:

$1/3 \times 2{,}196 = 0{,}732$ kg soluție 30% cu
$2/3 \times 2{,}196 = 1{,}464$ kg soluție 15%

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 4. Se amestecă:

a) 400 g soluție H_2SO_4 40% cu 600 cm^3 apă distilată. Se cere c% a soluției finale.

b) 500 cm^3 soluție H_2SO_4 0,5 m cu 500 g apă distilată. Se cere molaritatea și normalitatea soluției finale.

Rezolvare (a)

o cale

m $H_2SO_4 = 400 \times 40/100 = 160$ g

m sol. fin. $= 400 + 600 = 1000$ g

$c = 160 \times 100/1000 = 16\%$

altă cale (regula amestecurilor)

$x_1 \cdot 400$ g $\quad a_1 \cdot 40$

$x_2 \cdot 600$ g $\quad a_2 \cdot 0 \quad a_1 > a > a_2$

$x \cdot 1000$ g $\quad a \cdot ?$

$$x_1 = x \cdot \frac{a - a_2}{a_1 - a_2} \text{ sau}$$

$$400 = 1000 \cdot \frac{a - 0}{40 - a} \text{ și } a = 16\%$$

Rezolvare. (b)

o cale

m $H_2SO_4 = 98 \times 0{,}5 \times 500/1000 = 24{,}5$ g

v sol. fin. $= 500 + 500 = 1000$ cm^3

$98 \times m \times 1000/1000 = 24{,}5$ și

$m = 0{,}25$ și $n = 2m = 0{,}5$

altă cale (regula amestecurilor)

$x_1 \cdot 500 \quad a_1 \cdot 0{,}5$ se

$x_2 \cdot 500 \quad a_2 \cdot 0$ aplică

$x \cdot 1000 \quad a \cdot ?$ formulele:

$x = x_1 + x_2$

$ax = a_1x_1 + a_2x_2$

$a(x_1 + x_2) = a_1x_1 + a_2x_2$ sau

$a(500 + 500) = 0{,}5 \times 500$ și

$a = 0{,}25$ sau $m = 0{,}25$ și $n = 2m = 0{,}5$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 5.

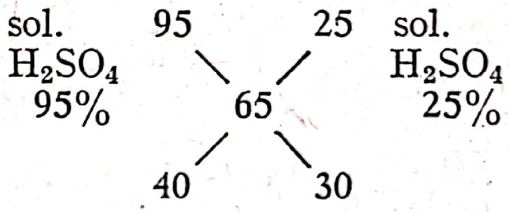
Trebuie să preparăm:
o soluție H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}55$ g/cm³
pornind de la:
o soluție H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}83$ g/cm³
și o soluție H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}17$ g/cm³

Cum procedăm?

Rezolvare.

o cale (regula dreptunghiului)
din tabelele de densități:

la $\rho = 1{,}55$ g/cm³ ... $c = 65\%$
la $\rho = 1{,}83$ g/cm³ ... $c = 95\%$
la $\rho = 1{,}17$ g/cm³ ... $c = 25\%$



raportul de masă este:
sol. 95% : sol. 25% = 40 :30 = 4: 3
deci, se amestecă:
4 p greut, sol. 95% cu 3 p. greut. sol. 25%

altă cale (regula amestecurilor)

$x_1 \cdot 1{,}83 \qquad a_1 \cdot 95$
$x_2 \cdot 1{,}17 \qquad a_2 \cdot 25 \qquad a_1 > a > a_2$
$x \cdot 1{,}55 \qquad a \cdot 65$

și

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= x \cdot \frac{a - a_2}{a_1 - a_2} = x \cdot \frac{65 - 25}{95 - 25} = x \cdot \frac{40}{70} \\ x_2 &= x \cdot \frac{a_1 - a}{a_1 - a_2} = x \cdot \frac{96 - 65}{95 - 25} = x \cdot \frac{30}{70} \end{aligned}\right\} \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{40}{30} = \frac{4}{3}$$

deci, se amestecă:

4 p greut. sol. 95% cu 3 p greut, sol. 25%.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 6.

Se amestecă:

a) 400 g soluție H_2SO_4 40%
400 g soluție H_2SO_4 50%
200 g soluție H_2SO_4 60%

Se cere $c\%$ a soluției finale.

b) 400 cm^3 sol H_2SO_4 0,5 m
400 cm^3 sol. H_2SO_4 0,4 m
200 cm^3 sol. H_2SO_4 0,6 m.

Se cere molaritatea și normalitatea soluției finale.

Rezolvare. (a)

o cale

m sol. fin. $= 400 + 400 + 200 = 1000$ g

$m\ H_2SO_4 = 400 \times 40/100 + 400 \times 50/100 + 200 \times 60/100 =$
$= 480$ g

$c = 480 \times 100/1000 = 48\%$

altă cale (regula amestecurilor)

x_1 · sol. 40% $a_1 \cdot 40$
x_2 · sol. 50% $a_2 \cdot 50$ se
x_3 · sol. 60% $a_3 \cdot 60$ aplică
x · sol. fin. $a \cdot ?$ formulele:

$x = x_1 + x_2 + x_3$

$ax = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$

de unde: $a = 48\%$

Rezolvare. (b)

o cale:

v sol. fin. $= 400 + 400 + 200 = 1000$ cm^3

$m\ H_2SO_4 = 98 \times 0{,}5 \times 400/1000 + 98 \times 0{,}4 \times 400/1000 +$
$+ 98 \times 0{,}6 \times 200/1000 \simeq 47$ g

$98 \times m \times 1000/1000 = 47$ și $m \simeq 0{,}48$ și $n = 2m \simeq 0{,}96$

Scanned with OKEN Scanner

altă cale (regula amestecurilor)

$x_1 \cdot 400\ cm^3\ \ a_1 \cdot 0,5$

$x_2 \cdot 400\ cm^3\ \ a_2 \cdot 0,4$ se aplică

$x_3 \cdot 200\ cm^3\ \ a_3 \cdot 0,6$ formulele:

$x \cdot 1000\ cm^3\ \ a \cdot ?$

$$x = x_1 + x_2 + x_3$$

$$ax = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$$

de unde: $a = 0,48$
deci: $m \simeq 0,48$ și $n = 2m = 0,96$

4.2.4. *Exerciții propuse*

1. Trebuie să preparăm:

500 g soluție H_2SO_4 10%

prin amestecarea:
unei soluții H_2SO_4 20% cu o soluție H_2SO_4 5%. Se cer cantitățile de soluții de 20% și de 50% ce trebuie amestecate.

R. 166,67 g soluție 20%
333,33 g soluție 5%

2. Trebuie să preparăm:
1 l soluție H_2SO_4 40% ($\rho = 1,30\ g/cm^3$) pornind de la o soluție H_2SO_4 70% și o soluție H_2SO_4 20%. Cum procedăm?

R. se amestecă: 520 g soluție 70% cu
780 g soluție 20%

3. Se amestecă:
a) 500 g soluție HNO_3 60% cu 1 kg soluție HNO_3 20%;
b) 400 g soluție KOH 40% cu 200 g soluție KOH 20%.

Se cere c% a soluției finale.

R. a) 33,33%; b) 33,33%.

4. Se dă o soluție $CuSO_4$ 30% cu masa de 200 g.
Ce cantitate de apă distilată trebuie adăugată pentru a obține o soluție 10%?

R. 400 g.

Scanned with OKEN Scanner

5. Se amestecă:

a) 400 cm^3 soluție HCl 0,4 m cu 0,8 l soluție HCl 0,1 m
b) 600 cm^3 soluție H_2SO_4 0,5 n cu 1,2 l soluție H_2SO_4 1 n.

Se cere m și n a soluției finale.

R. a) $m = n = 0,2$
b) $m = 0,4$ și $n = 2m = 0,8$

6. Se amestecă:

a) 400 g soluție KOH 25%
400 g soluție KOH 30%
400 g soluție KOH 40%
Se cere $c\%$ a soluției finale

b) 0,4 l soluție H_2SO_4 0,4 m
0,6 l soluție H_2SO_4 0,6 m
0,2 l soluție H_2SO_4 0,2 m
Se cere m și n a soluției finale

R. a) 31,66%; b) $m = 0,46$ și $n = 2m = 0,92$.

7. Se amestecă:

a) 0,4 kg soluție NaOH 40% cu 600 cm^3 apă distilată.
b) 0,4 l soluție $CuSO_4$ 20% (cu $\rho = 1,2$ g/cm^3) cu 0,6 l apă distilată.

Se cere $c\%$ a soluției finale.

R. a) 16% b) 8,8%

8. Se amestecă:

40 cm^3 soluție H_2SO_4 80% cu $= 1,73$ g/cm^3,
50 cm^3 soluție H_2SO_4 30% cu $\rho = 1,22$ g/cm^3,
60 cm^3 soluție H_2SO_4 54% cu $\rho = 1,43$ g/cm^3.

Se cere $c\%$ a soluției finale.

R. 55,5%.

9. Se dă 500 cm^3 soluție (A) H_2SO_4 20% (cu $\rho = 1,14$ g/cm^3). Ce cantitate de soluție (B) H_2SO_4 60% (cu $\rho = 1,6$ g/cm^3) trebuie să se adauge soluției (A), pentru a ajunge la concentrația de 40%?

R. 356,25 cm^3.

10. În ce raporturi:

a) de masă, trebuie amestecate:
o soluție KOH 60% greut. cu o soluție KOH 25% greut, pentru a obține o soluție 40% greut.?

b) de volum trebuie amestecate:
o soluție CH_3OH 80% vol. cu o soluție CH_3OH 30% vol. pentru a obține o soluție 50% vol.?

R. a) 4:5; b) 2:3.

Scanned with OKEN Scanner

11. În ce raporturi:

a) de masă trebuie amestecată o soluție $CuSO_4$ 40% cu apă distilată, pentru a se obține o soluție 25%?

b) de volume trebuie amestecată o soluție $C_2H_5 \cdot OH$ 90% vol., cu apă distilată, pentru a se obține o soluție 40%?

R. a) 5:4; b) 4:5

12. Se amestecă:

a) o soluție NaOH 40% cu o soluție NaOH 10% în raportul de masă 2:5. Se cere c% a soluției finale.

b) o soluție $MgSO_4$ $2m$ cu o soluție $MgSO_4$ 0,5 m în raportul de volum 2:3. Se cere m și n a soluției finale.

R. a) 16,25%; b) $m = 1,1$ și $n = 2m = 2,2$.

4.3. Proprietățile (legile) soluțiilor

4.3.1. *Presiunea osmotică a soluțiilor*

4.3.1.1. Legile lui J. H. Van't Hoff (1877). Aplicații rezolvate.

a) *prima lege* stabilește că presiunile osmotice sînt proporționale cu concentrațiile:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c_1}{c_2} \tag{4.33}$$

Știind că: $\pi_1/\pi_2 = v_2/v_1$, adică:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

Deci:

$$\pi_1 \cdot v_1 = \pi_2 \cdot v_2 \tag{4.34}$$

relație care constituie o extindere a legii compresibilității izoterme la soluțiile diluate;

b) a *doua lege* stabilește că presiune osmotică este proporțională cu concentrația (în mol/l) și cu temperatura absolută:

$$\pi = c \cdot R \cdot T \tag{4.35}$$

Scanned with OKEN Scanner

Soluțiile izotonice, prezintă aceeași valoare pentru presiunea osmotică.

În relația (4.35), dacă notăm $c = \frac{m}{M}$ în mol/l, atunci:

$$\pi = \frac{m}{M} RT \qquad (4.36)$$

relație ce folosește la determinarea prin calcul a masei moleculare a substanței dizolvate, în cazul soluțiilor diluate de neelectroliți.

Exemplul 1.

Să se determine presiunea osmotică a unei soluții de neelectrolit 1 *m* la °0C.

Rezolvare.

$$\pi = c \cdot R \cdot T = 1 \times 0{,}082 \times 273 \simeq 22{,}4 \text{ atm}$$

Exemplul 2.

Se cere masa moleculară a glucozei, știind că 16,2 g glucoză în 671 cm^3 soluție are la 0°C, presiunea osmotică de 3 atm.

Rezolvare.

1 l soluție conține 24,1 g glucoză.

$$\pi = \frac{m}{M} \cdot RT = \frac{24{,}1}{M} \times 0{,}082 \times 273 = 3 \text{ atm}$$

de unde: $M = 180$.

Exemplul 3.

Presiunea osmotică a unei soluții apoase ce conține 1 g zahăr $C_{12}H_{22}O_{11}$ la 100 cm^3 soluție, este 0,655 atm. Să se arate că la soluțiile diluate, constanta R are aceeași valoare ca și la gaze.

Rezolvare.

1 l soluție conține 100 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($M = 342$)

$$\pi = \frac{m}{M} \cdot RT$$

sau:

$$R = \frac{\pi M}{m T} = \frac{0{,}655 \times 342}{100 \times 273} = 0{,}082$$

Scanned with OKEN Scanner

4.3.1.2. Exerciții propuse

1. Să se determine presiunea osmotică a unei soluții știind că:

a) 3 l soluție conțin 68,4 g zaharoză $C_{12}H_{22}O_{11}$, la 17°C.

R. 12,3* atm

b) 1 l soluție conține 0,5 mol neelectrolit, la 27°C.

R. 17,92 atm

2. În ce raport trebuie să se afle cantitățile de CH_2O ($M = 30$) și $C_6H_{12}O_6$ ($M = 180$), care se găsesc în soluție, în volume egale și la aceeași temperatură, pentru a avea aceeași presiune osmotică?

R. 30 : 180 = 1 : 6.

3. Care este presiunea osmotică a unei soluții ce conține 0,2 mol neelectrolit la litru, la : a) 0°C; b) 17°C.

R. a) 4,48 atm; b) 4,76 atm.

4. Care soluție are presiunea osmotică mai mare: cea care conține 5 g naftalină ($M = 128$) la 1 l sau cea care conține 5 g antracen ($M = 178$) la 1 l?

R. prima soluție

5. Se amestecă 1 volum soluție $C_6H_{12}O_6$ cu $\pi_1 = 2,8$ atm cu 3 volume soluție $CO(NH_2)_2$ cu $\pi_2 = 1,4$ atm. Temperatura soluțiilor fiind aceeași, se cere presiunea osmotică a amestecului.

R. 1,75 atm

6. Să se arate dacă sînt egale presiunile osmotice ale soluțiilor care conțin la volume și temperaturi egale: a) un număr egal de grame de substanțe; b) un număr egal de moli de substanțe;

R. Presiunile osmotice sînt egale în cazul b.

7. Ce presiune va avea o soluție care conține 100 g perhidrol la 2 l? ($t = 17$°C).

R. 10,49 atm

---

* Unitatea de măsură a presiunii în SI este pascalul (Pa) dar se folosesc și alte unități ca: atm, dyn.

1 atm = 101 325 Pa.

Scanned with OKEN Scanner

8. Soluții apoase de glicerină $C_3H_5(OH)_3$ și de alcool etilic C_2H_5OH, conțin la 1 l cantități egale în greutate de substanță dizolvată. Temperaturile soluțiilor sînt aceleași. Care din soluții are o presiune osmotică mai mare și de cîte ori?

9. Să se determine masa moleculară a substanței dizolvate, știind că:

a) presiunea osmotică a soluției ce conține 9 g manită în 250 cm^3, este de 45 atm, la 0°C;

b) soluția ce conține 6 g CH_2O la 1 l, are la 10°C, $\pi = 4{,}6$ atm;

c) soluția ce conține 5 g zahăr la 0,5 l, are la 27°C, $\pi = 0{,}72$ atm.

R. a) 179; b) 30; c) 342.

10. Să se determine cantitatea de substanță dizolvată, știind că:

a) glicerina ($M = 92{,}09$) dizolvată în 200 g apă, la 17°C, determină o presiune osmotică de 0,82 atm.

b) 1 l soluție de glucoză ($M = 180$) are aceeași presiune osmotică la aceeași temperatură, cu o soluție ce conține 3 g CH_2O ($M = 30$) la litru.

R. a) 0,63 g; b) 18 g

11. Cîți moli de neelectrolit trebuie să conțină 1 l soluție, pentru ca presiunea osmotică la 0°C, să fie de 1 atm?

R. 0,044 mol/l

12. Pînă la ce temperatură trebuie încălzită o soluție ce conține 0,7 mol/l neelectrolit, pentru ca $\pi = 17{,}22$ atm?

R. 27°C

13. Presiunea osmotică, la 12°C, a unei soluții ce conține 3 g substanță la 25 g apă, este 0,82 atm. Se cere:

a) masa moleculară a substanței;

b) concentrația soluției, în mol/litru.

R. 342; 0,035 mol/l

4.3.2. *Urcarea punctului de fierbere al soluțiilor (ebulioscopia)*

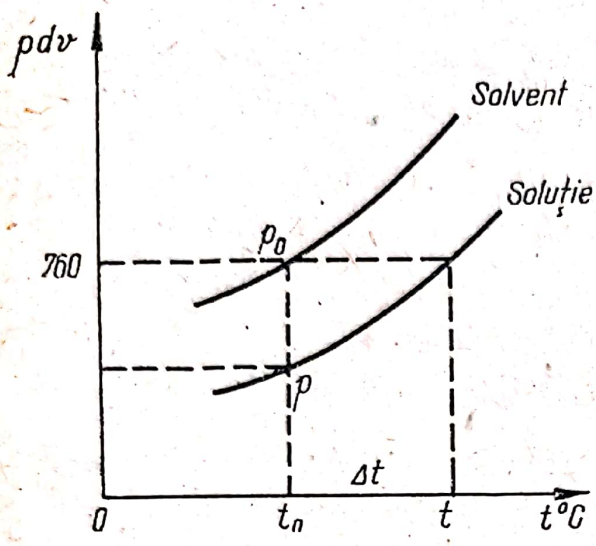
4.3.2.1. Legea lui F. M. Raoult (1887). Aplicații rezolvate.

Ca urmare a micșorării presiunii de vapori, o soluție fierbe la o temperatură t superioară temperaturii t_0 a solventului pur. Creșterea punctului de fierbere al soluției ($\Delta t = t - t_0$) depinde numai de concentrația soluției și nu de natura substanței dizolvate:

$$\Delta t = K_e \frac{1000 \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \qquad (4.37)$$

Scanned with OKEN Scanner

În relația (4.37) m_1 — masa solventului, m_2 = — masa substanței dizolvate, M_2 — masa moleculară a substanței dizolvate, iar K_c — — constanta ebulioscopică.



Tabelul 4.2

Constante ebulioscopice

apă	0,52
eter	2,11
alcool	1,15
benzen	2,57
cloroform	3,88

Fig. 4.2. Urcarea punctului de fierbere al soluțiilor

Constanta ebulioscopică este o caracteristică a solventului (de a cărui natură depinde) și reprezintă *creșterea molală a punctului de fierbere* (creșterea, în °C, a punctului de fierbere, la dizolvarea 1 mol de substanță la 1000 g solvent) (a se vedea și concentrația molală a soluțiilor).

Exemplul 1.

Prin dizolvarea a 13 g camfor în 400 g eter etilic, punctul de fierbere (p.f.) al eterului se ridică cu 0,453°C. Se cere masa moleculară a camforului.

Rezolvare.

în 1000 g solvent se găsesc:

$$13 \times 1000/400 = 32{,}5 \text{ g camfor}$$

$$\Delta t = K_e \cdot \frac{1000 \times m_2}{M_2 \times m_1},$$

de unde:

$$M = \frac{2{,}11 \times 1000 \times 32{,}5}{0{,}453 \times 1000} = 152$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 2.

Prin dizolvarea a 3,24 g S în 40 g benzen, punctul de fierbere (p.f.) al benzenului crește cu 0,81°C. Din cîți atomi este alcătuită molecula de S în soluție?

Rezolvare.

la 1000 g benzen se găsesc:

$$3{,}24 \times 1000/40 = 81 \text{ g S}$$

$$\Delta t = K_e \cdot \frac{1000 \times m_2}{M_2 \times m_1}; \qquad M = \frac{2{,}57 \times 1000 \times 81}{0{,}81 \times 1000} = 257$$

și

$$257 : 32 = 8 \text{ atomi}$$

4.3.2.2. **Exerciții propuse.**

1. Prin dizolvarea a 0,94 g fenol $C_6H_5 \cdot OH$ în 50 g alcool etilic, p.f. al alcoolului crește cu 0,232°C. Se dă $K_e = 1{,}16$. Se cere masa moleculară a fenolului.

R. 94

2. Prin dizolvarea a 15 g cloroform $CHCl_3$ în 400 g eter dietilic $C_2H_5OC_2H_5$, p.f. al eterului se ridică cu 0,665°C. Se dă $K_e = 2{,}11$. Se cere masa moleculară a cloroformului.

R. 120

3. O soluție de 1,6 g naftalină $C_{10}H_8$ în 40 g benzen C_6H_6, prezintă o creștere a p.f. cu 0,8°C. Se dă $K_e = 2{,}57$. Se cere masa moleculară a naftalinei.

R. 128

4. O soluție de 8 g naftalină $C_{10}H_8$ în 50 g eter, fierbe la 37,65°C, față de p.f. eter = 35°. Se dă $K_e = 2{,}1$. Se cere masa moleculară a naftalinei.

R. 128

5. La dizolvarea a 35,6 g antracen $C_{14}H_{10}$ în 800 g alcool etilic, p.f. al alcoolului crește cu 0,29°C. Se dă $K_e = 1{,}16$. Se cere masa moleculară a antracenului.

R. 178

Scanned with OKEN Scanner

6. Cu cîte °C se ridică p.f. al soluției obținute prin dizolvarea a 12 g antracen $C_{14}H_{10}$ ($M = 178$) în 600 cm^3 $C_2H_5 \cdot OH$ ($\rho = 0,8$ g/cm^3)? Se dă $K_e = 1,16$.

R. 0,13°C

7. Cu cîte °C crește p.f. al soluției obținute prin dizolvarea a 9g glucoză $C_6H_{12}O_6$ în 100 g apă? Se dă $K_e = 0,52$.

R. 0,26°C

8. La ce temperatură fierbe o soluție 50% zahăr $C_{12}H_{22}O_{11}$ în apă? Se dă $K_e = 0,52$.

R. 101,5°C

9. La ce temperatură fierbe o soluție de 150 g zaharoză în 750 g apă? Se dă $K_e = 0,52$.

R. 100,3°C.

10. La ce temperatură fierbe o soluție de 82 g glicerină $C_2H_5(OH)_3$ în 660 g apă? Se dă $K_e = 0,52$

R. 100,7°C

11. La ce temperatură fierbe o soluție de 18 g nitrobenzen $C_6H_5NO_2$ în 750 g benzen C_6H_6. Se dă $K_e = 2,57$ și p.f. $C_6H_6 = 80,2$°C.

R. 80,7°C

12. Cu cîte grade se ridică p.f. al soluției ce conține 7,5 g $CHCl_3$ în 200 g eter? Se dă $K_e = 2,11$.

R. 0,659°C

13. O soluție ce conține 8 g naftaină $C_{10}H_8$ în 100 g eter dietilic, fierbe la 36,33°C față de p.f. eter 35°C. Se cere K_e.

R. 2,11

14. La dizolvarea a 8,9 g antracen $C_{14}H_{10}$ în 200 g $C_2H_5 \cdot OH$ p.f. al alcoolului s-a ridicat cu 0,29°C. Se cere K_e.

R. 1,16

15. Prin dizolvarea a 4,7 g fenol în 100 g CCl_4, p.f. al soluției s-a ridicat cu 2,65°C, Se cere K_e.

R. 5,3

Scanned with OKEN Scanner

16. La dizolvarea a 1,88 g fenol în 100 g $C_2H_5 \cdot OH$, p.f. al soluției se ridică cu 0,232°C. Se cere K_e.

R. 1,16

17. Cîte g zahăr $C_{12}H_{22}O_{11}$ trebuie dizolvate în 100 g apă pentru a ridica p.f. al soluției cu 1°C? Se dă $K_e = 0,52$.

R. 65,8 g

18. Prin dizolvare a 1 g S în 50 g CS_2, soluția fierbe la 46,38°C față de p.f. $CS_2 = 46,2$°C. Se dă $K_e = 2,3$. Se cere atomicitatea moleculei de sulf în soluție.

R. 8 atomi

19. Cîte grame de manită trebuie dizolvate în 100 g apă, pentru a ridica punctul de fierbere cu 1°C?

R. 0,053 g

20. Se fac două încercări asupra unei hidrocarburi A:
a) la analiză, s-au ars 1,28 g A și s-au obținut

4,4 g CO_2 și 0,72 g H_2O;

b) soluția ce conține 1,6 g A în 50 g eter, fierbe cu 0,54°C mai sus față de p.f. eter. Se dă $K_e = 2,11$. Să se determine compoziția și formula hidrocarburii A.

R. ~94%C; 6%H_2; $C_{10}H_8$

4.3.3. *Coborîrea punctului de congelare al soluțiilor (crioscopia)*

4.3.3.1. Legea lui F. M. Raoult (1882) Aplicații rezolvate.

Ca urmare a micșorării presiunii de vapori, o soluție îngheață la o temperatură t mai joasă decît temperatura t_0 a solventului pur. Coborîrea punctului de congelare al soluției ($\Delta t = t_0 - t$) depinde numai de concentrația soluției și nu de natura substanței dizolvate:

$$\Delta t = \frac{K_t \cdot 1000 \times m_2}{M_2 \times m_1} \qquad (4.38)$$

În relația (4.38), m_1 — masa solventului, m_2 — masa substanței dizolvate, M_2 — masa moleculară a substanței dizolvate, iar K_t — constanta crioscopică.

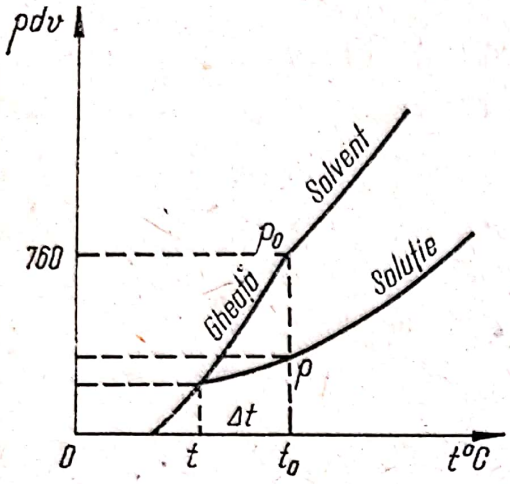


Fig. 4.3. Coborîrea punctului de congelare al soluțiilor

Tabelul 4.3

Constante crioscopice

apă	1,86
benzen	5,12
naftalină	7,0
ciclohexan	20,2
camfor	40,0

Constanta crioscopică este o caracteristică a solventului (de a cărui natură depinde) și reprezintă coborîrea molală a punctului de congelare (coborîrea, în °C, a punctului de congelare, la dizolvarea 1 mol substanță la 1000 g solvent).

(A se vedea și concentrația molală a soluțiilor).

Exemplul 1.

O soluție ce conține 6 g uree la 50 g apă îngheță la —3,72°C. Se cere masa moleculară a ureei.

Rezolvare.

la 1000 g solvent, se găsesc:

$$6 \times 1000/50 = 120 \text{ g uree}$$

$$\Delta t = k_t \cdot \frac{1000 \times m_2}{M_2 \times m_1}; \qquad M = \frac{1{,}86 \times 100 \times 120}{3{,}72 \times 1000} = 60.$$

Exemplul 2.

Într-un radiator auto, s-au turnat 9 l apă și 2 l CH_3OH ($\rho = 0{,}8$ g/cm³. Care este cea mai joasă temperatură la care se poate lăsa automobilul în aer liber, fără ca apa din radiator să înghețe?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

2 l CH_3OH cîntăresc 1600 g
la 1000 g solvent se găsesc:

$$1600 \times 1000/9000 = 178 \text{ g } CH_3OH$$

$$\Delta t = K_t \cdot \frac{1000 \times m_2}{M_2 \times m_1}$$

de unde:

$$\Delta t = \frac{1{,}86 \times 1000 \times 178}{1000 \times 32} = 10°C, \text{ deci } \sim -10°C.$$

4.3.3.2. **Exerciții propuse**

1. La dizolvarea a 6,18 g naftalină în 150 g C_6H_6 p.t. al C_6H_6 scade cu 1,67°C. Se dă $K_t = 5{,}12$. Se cere masa moleculară a naftalinei.

R. 128

2. Se dizolvă 5 g substanță A în 200 g apă. Se obține o soluție de neelectrolit cu p.t. = — 1,55°C. Se dă $K_t = 1{,}86$. Se cere masa moleculară a substanței A.

R. 30

3. La dizolvarea a 1,35 g glucoză $C_6H_{12}O_6$ în 100 g apă, soluția congelează la —0,13°C. Se dă $K_t = 1{,}86$. Se cere masa moleculară a glucozei.

R. 180

4. La dizolvarea a 6,8 g substanță A în 400 cm^3 apă, soluția îngheață la —0,93°C. Se dă $K_t = 1{,}86$. Se cere masa moleculară a substanței A.

R. 34

5. La dizolvarea a 2,76 g glicerină $C_3H_5(OH)_3$ în 200 g apă, p.t. scade cu 0,279°C. Se dă $K_t = 1{,}86$. Se cere masa moleculară a glicerinei.

R. 92

6. Se cere p.t. al soluției ce conține 54 g $C_6H_{12}O_6$ în 250 g apă. Se dă $K_t = 1{,}86$.

R. 2,23°C

Scanned with OKEN Scanner

7. Se cere p.t. al soluției 40% C_2H_5OH în apă. Se dă $K_t = 1,86$.

R. 27°C

8. Cu cîte grade scade p.t. al C_6H_6, dacă în 100 g C_6H_6 (cu $K_t = 5,12$) se dizolvă 4 g naftalină $C_{10}H_8$?

R. 1,6°C

9. Se dă o soluție 10% CH_3OH și o soluție 10% C_2H_5OH în apă. Care din cele două soluții are p.t. mai coborît?

R. cea de CH_3OH

10. La ce temperatură congelează o soluție de 18 g zaharoză $C_{12}H_{22}O_{11}$ în 200 g apă (cu $K_t = 1,86$)?

R. 0,49°C

11. Se cere p.t. al soluției obținute prin dizolvarea a 100 g zahăr $C_{12}H_{22}O_{11}$ în 500 cm^3 apă (cu $K_t = 1,86$).

R. —1,08°C

12. Cu cîte grade va coborî p.t. H_2O la dizolvarea a 228 g zahăr (cu $M = 342$) în 400 g H_2O (cu $K_t = 1,86$).

R. 31°C

13. O soluție ce conține 2,7 g C_6H_5OH în 75 g C_6H_6, are p.t. = 3,5°C, față de p.t. C_6H_6 = 5,5°C. Se cere K_t.

R. 5,12

14. La dizolvarea a 18,34 g naftalină $C_{10}H_8$ în 450 g C_6H_6 p.t. al C_6H_6 scade cu 1,67°C. Se cere K_t.

R. 5,12

15. La dizolvarea a 7,8 g C_6H_6 în 200 g ciclohexan C_6H_{12}, p.t. al soluției scade cu 10,1°C. Se cere K_t.

R. 20,2

16. Cîte g zahăr $C_{12}H_{22}O_{11}$ trebuie dizolvate în 100 g apă, pentru ca p.t. al soluției să scadă cu 1°C.

R. 18,4 g

Scanned with OKEN Scanner

17. O substanță A conține 40%C; 6,7% H_2 și restul O_2. 1 g substanță A dizolvat în 10 g camfor ($K_t = 40$) coboară p.t. al soluției cu 2,22°C. Se cere formula substanței A.

R. $C_6H_{12}O_6$($M = 180$)

18. O soluție ce conține 2,13 g substanță A în 60 g C_6H_6($K_t = 5,12$), se solidifică la 4,25°C, față de p.t. $C_6H_6 = 5,5$°C. Substanța A conține 50,69% C și 4,23% H_2, restul fiind O_2. Se cere masa moleculară și formula substanței A.

R. 147; $C_6H_6O_4$ (M.= 142, valoarea cea mai apropiată)

19. Se cere formula substanței A, ce conține 5,92% H_2 și 94,08%O_2. O soluție ce conține 2,55 g A în 500 g H_2O ($K_t = 1,86$) are p.t. = — 0,279°C.

R. H_2O_2

20. 0,5 g dintr-o hidrocarbură, dizolvată în 20 g C_6H_6 ($K_t = 5,12$), coboară p.t. C_6H_6 cu 1,487°C. Cunoscînd raportul: nr. atom C/nr. atom H = 4/5, ,se cere formula brută a hidrocarburii.

R. C_6H_{10}

Scanned with OKEN Scanner

5. Noțiuni de electrochimie

5.1. Teoria fenomenelor redox

5.1.1. *Teoria modernă (electrono-ionică)*

Această teorie a fenomenelor redox (L. V. Pisarjewski 1914 ș.a.), explică fenomenele de oxidare și reducere — reacții cu schimb de electroni între particule — pe baza teoriei electronice a atomilor. Se disting următoarele idei principale:

a) fenomenele chimice anorganice pot avea loc în două moduri:

— fără modificarea stării de oxidare a vreunui element:

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$AgNO_3 + KCl \longrightarrow AgCl + KNO_3$$

— cu modificarea stării de oxidare a cel puțin două elemente:

$$Mg + 1/2\ O_2 \longrightarrow MgO$$

$$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$$

Toate fenomenele redox sînt procese ce au loc cu modificarea stării de oxidare a cel puțin 2 elemente;

b) fenomenele redox se caracterizează prin simultaneitate, ele sînt cuplate, se petrec deodată — în timp ce unul din elemente se oxidează, un altul, în mod necesar, se reduce;

c) prin oxidare se înțelege fenomenul de pierdere (cedare) de $\bar{e}$.

$$H_2S \longrightarrow S \longrightarrow SO \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3$$

sau

$$S^{-II} \xrightarrow{-2\bar{e}} S^{0} \xrightarrow{-2\bar{e}} S^{II} \xrightarrow{-2\bar{e}} S^{IV} \xrightarrow{-2\bar{e}} S^{VI}$$

$$S^{-II} \xrightarrow{-6\bar{e}} S^{IV}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci prin oxidare se înțelege:

— creșterea g.d.o.* pozitiv

$$S^{IV} \xrightarrow{-2\bar{e}} S^{VI} \text{ sau } SO_2 \underset{\text{cat.}}{\overset{1/2O_2}{\rightleftharpoons}} SO_3$$

— trecerea de la g.d.o. negativ la atom neutru:

$$S^{-II} \xrightarrow{-6\bar{e}} S^{0} \text{ sau } 2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

— trecerea de la atom neutru la un g, d o. pozitiv:

$$S^{0} \xrightarrow{-4\bar{e}} S^{IV} \text{ sau } S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

d) prin reducere se înțelege fenomenul de alipire (captare) de $\bar{e}$:

$$SO_3 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow S \longrightarrow H_2S$$

$$S^{VI} \xrightarrow{+2\bar{e}} S^{IV} \xrightarrow{+2\bar{e}} S^{0} \xrightarrow{+2\bar{e}} S^{-II}$$

sau

$$S^{IV} \xrightarrow{-6\bar{e}} S^{-II}$$

Deci prin reducere se înțelege:

— micșorarea g.d.o. ~~negativ~~ pozitiv

$$S^{VI} \xrightarrow{+2\bar{e}} S^{IV} \text{ sau } 2H_2SO_4 + C \longrightarrow 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

— trecerea de la un .g.d.o. pozitiv la atom neutru:

$$S^{IV} \xrightarrow{+4\bar{e}} S^{0} \text{ sau } SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 3S + H_2O$$

— trecerea de la g.d.o. pozitiv la un g.d.o. negativ:

$$S^{IV} \xrightarrow{+6\bar{e}} S^{-II} \text{ sau } Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S + Na_2SO_4$$

— trecerea de la atom neutru la un g.d.o. negativ:

$$S^{0} \xrightarrow{+2\bar{e}} S^{-II} \text{ sau } S + Fe \longrightarrow FeS$$

---

* grad de oxidare, (g.d.o.) sau număr de oxidare al unui element dintr-o entitate chimică, reprezintă sarcina care ar fi prezent la un atom al elementului, dacă electronii din fiecare legătură la acest atom ar fi atribuiți atomului mai electronegativ.

e) rol de oxidant poate avea orice particulă (atom, moleculă, ion) care poate accepta e. *În procesele redox, oxidantul se reduce.* Deci, rol de oxidant pot avea:

— atomii neutri ai unor nemetale:

$$Cl_2 \xrightarrow{+2\bar{e}} 2Cl^{-I} \text{ sau } Cl_2 + 2H_2O + SO_2 \longrightarrow 2HCl + H_2OS_4$$

— atomi ai nemetalelor cu g.d.o. pozitive:

$$S^{IV} \xrightarrow{+4\bar{e}} S^0 \text{ sau } SO_2 + C \longrightarrow S + 2CO$$

— ionii pozitivi ai metalelor:

$$Fe^{III} \xrightarrow{+3\bar{e}} Fe^{\circ} \text{ sau } Fe_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + Fe$$

Exemple de oxidanți:

— neutri: O_2, O_3, halogenii, curentul electric;
— acizi: HNO_3, H_2SO_4 conc., H_2O_2, MnO_2, CrO_3, $K_2Cr_2O_7$;
— alcalini: $KMnO_4$, $NaOCl$, $K_3[Fe(CN)_6]$

f) rol de reducător poate avea orice particulă (atom moleculă, ion) care poate ceda $\bar{e}$. *În procesele redox, reducătorul se oxidează.* Deci, rol de reducător pot avea:

— atomii neutri ai multor elemente (excepție: F, gazele rare); practic, se folosesc drept reducători, metalele grupelor IA, IIA, IIIA, Zn, Fe etc.

$$Al^0 \xrightarrow{-3\bar{e}} Al^{3+} \text{ sau } 10\ Al + 3V_2O_5 \longrightarrow 5Al_2O_3 + 6V$$

— atomi ai nemetalelor cu g.d.o. negative:

$$S^{-II} \xrightarrow{-8\bar{e}} S^{IV} \text{ sau } 2H_2S + 8HNO_3 \longrightarrow 2H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$$

— ionii pozitivi ai metalelor și atomi cu g.d.o. pozitive ale nemetalelor:

$$Sn^{II} \xrightarrow{-2\bar{e}} Sn^{IV} \text{ sau } SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg$$

$$Sn^{IV} \xrightarrow{-2\bar{e}} S^{VI} \text{ sau } SO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO_2$$

Exemple de reducători: C, CO, metale, H_2SO_3, SO_2, sulfiții, tiosulfații, H_2, curentul electric, reducători organici (CH_2O, ș.a.).

Scanned with OKEN Scanner

5.1.2. *Clasificarea reacțiilor redox*

a) interatomice: $Mg + 1/2\ O_2 \longrightarrow MgO$
intermoleculare: $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$
b) intramoleculare: $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$
c) autoredox sau de disproporționare:

$$HNO_2 + 2HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + 2Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S + 3Na_2SO_4$$

d) Oxidarea și reducerea electrolitică. Instalația de electroliză constituie un sistem redox în sensul că:

— *la anod, anionii se descarcă, cedînd electroni; deci, la anod, anionii se oxidează, iar anodul este oxidant* (oxidare anodică);

— *la catod, cationii se descarcă alipind electronii; deci, la catod, cationii se reduc, iar catodul este reducător* (reducere catodică). (vezi fig. 5.1).

5.1.3. *Analiza unor procese redox*

Exemplul 1.

$$HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow Hg + SnCl_4$$

Hg și Sn își modifică numărul de oxidare pentru care, se scrie schema transferului de electroni sau „bilanțul de electroni".

$Hg^{II} \xrightarrow{+2\bar{e}} Hg^0$ se reduce, (oxidant);

$Sn^{II} \xrightarrow{-2\bar{e}} Sn^{IV}$ se oxidează, (reducător).

În reacțiile redox, numărul de electroni cedați de reducător, trebuie să fie egal cu numărul de electroni acceptați de oxidant.

Deci, *reacțiile redox se desfășoară cu respectarea atît a legii conservării atomilor și masei* (lege generală a reacțiilor chimice) *cît și a legii conservării sarcinii electrice* (aspect al legii conservării).

Exemplul 2.

$$CuSO_4 + Fe \longrightarrow Cu + FeSO_4$$

$Cu^{II} \xrightarrow{+2\bar{e}} Cu^0$ se reduce, (oxidant);

$Fe^0 \xrightarrow{-2\bar{e}} Fe^{II}$ se oxidează, (reducător).

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 3.

$$SbCl_5 + 2KI \longrightarrow SbCl_3 + 2KCl + I_2$$

$Sb^{V} \xrightarrow{+2e^-} Sb^{III}$ se reduce, (oxidant);

$2I^{I} \xrightarrow{-2e^-} 2I^{0}$ se oxidează, (reducător).

Exemplul 4.

$$MgBr_2 + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2 + Br_2$$

$2Br^{I} \xrightarrow{+2e^-} 2Br^{0}$ se oxidează, (reducător);

$2Cl^{0} \xrightarrow{+2e^-} 2Cl^{I}$ se reduce, (oxidant),

NOTA. În reacțiile dintre halogeni, rol de oxidant îl are halogenul cu A mai mică (cel mai electronegativ).

5.1.4. *Stabilirea coeficienților ecuațiilor redox. Aplicații rezolvate*

Coeficienții reacțiilor de oxido-reducere se pot stabili prin două metode:

1) metoda stabilirii stărilor de oxidare;

2) metoda scrierii ecuațiilor parțiale iono-electronice.

1.a) Se scriu formulele substanțelor care reacționează și care rezultă din reacție.

b) Se stabilesc numerele de oxidare ale atomilor, reținînd atomii la care acestea se modifică în timpul reacției.

c) Se stabilește schimbul de electroni ce determină modificarea stării de oxidare, indicînd oxidantul, reducătorul, cum și procesul care are loc (reducere, oxidare).

d) Se egalează numărul de electroni transferați. Numerele cu care aceștia se înmulțesc, reprezentînd coeficienții oxidantului și reducătorului în ambii membri.

e) Se verifică legea conservări atomilor, stabilind coeficienții celorlalți participanți (exemplele rezolvate 1—5).

2.a) Se scriu formulele substanțelor care reacționează și care rezultă din reacție.

b) Se scrie ecuația parțială iono-electronică de reducere a oxidantului și de oxidare a reducătorului.

Scanned with OKEN Scanner

c) Se egalează schimbul de electroni prin înmulțirea uneia din ecuații cu cifra corespunzătoare, astfel ca la însumarea membru cu membru a celor două ecuații parțiale, să nu rămînă electroni liberi.

d) Se însumează ecuațiile parțiale.

e) Se scrie ecuația completă verificînd legea conservării atomilor (exemplul 6).

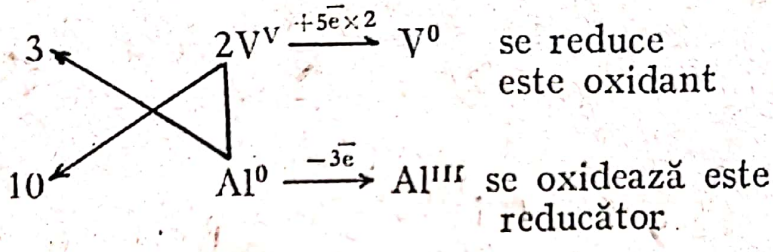
Exemplul 1.

$$V_2O_5 + Al \longrightarrow Al_2O_3 + V$$

Se calculează numerele de oxidare:

$$V_2^{V}O_5 + Al^0 \longrightarrow Al_2^{III}O_3 + V^0$$

Schema transferului de electroni cu egalarea electronilor cedați și acceptați.



Noua ecuație:

$$3V_2O_5 + 10\,Al = 6V + 5Al_2O_3$$

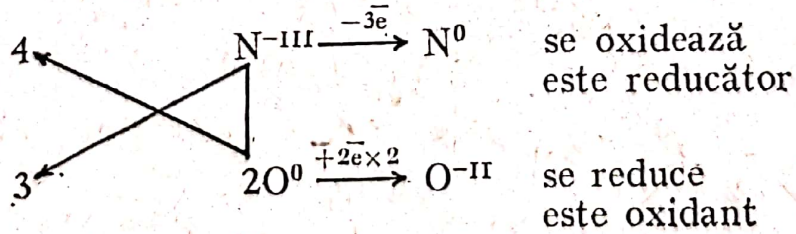
Exemplul 2.

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

Numerele de oxidare care se modifică

$$NH_3^{-III} + O_2^0 \longrightarrow N_2^0 + H_2O^{-II}$$

Schema transferului de electroni, urmată de egalarea electronilor cedați și acceptați:



Noua ecuație:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

Exemplul 3.

$$Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S + Na_2SO_4$$

Schema transferului de electroni, urmată de egalarea electronilor cedați și acceptați.

$$6 - 2 = 4 \;\Big|\; S^{IV} \xrightarrow{+6e} S^{-II} \quad \text{se reduce, este oxidant}$$

$$\Big|\; S^{IV} \xrightarrow{-2\bar{e}} S^{VI} \quad \text{se oxidează, este reducător}$$

Noua ecuație:

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4,$$

sau corect:

$$Na_2SO_3 + 3Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

Exemplul 4.

$$I_2 + Cl_2 \longrightarrow HIO_3 + HCl$$

Numerele de oxidare: $\overset{0}{I_2} + \overset{0}{Cl^2} \longrightarrow \overset{V}{HIO_3} + \overset{-I}{HCl}$

Schema transferului de electroni, urmată de egalarea electronilor cedați și acceptați.

$$1 \;|\; 2 \;|\; 2I^0 \xrightarrow{-5\bar{e}\times 2} I^V \quad \text{se oxidează, este reducător}$$

$$5 \;|\; 10 \;|\; 2Cl^0 \xrightarrow{+1\bar{e}\times 2} Cl^{-I} \quad \text{se reduce, este oxidant}$$

Noua ecuație:

$$I_2 + 5Cl_2 \xrightarrow{H_2O} 2HIO_3 + 10HCl$$

Conform legii conservării atomilor:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 6HIO_3 + 10HCl$$

Exemplul 5.

$$FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

Numerele de oxidare:

$$\overset{IV\ -II}{Fe\ S_2} + \overset{III}{O_2} \longrightarrow \overset{III-II}{Fe_2O_3} + \overset{IV-II}{SO_2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Schema transferului de electroni și egalarea electronilor cedați cu cei acceptați:

$$\begin{array}{l|l|l} 4 & 12 - 1 = 11 & Fe^{IV} \xrightarrow{+1\bar{e}} Fe^{III} \text{ se reduce, este oxidant} \\ & & 2S^{-II} \xrightarrow{-\bar{6}e \times 2} S^{IV} \text{ se oxidează, este reducător} \\ 11 & & 2O^{0} \xrightarrow{+2\bar{e} \times 2} O^{-II} \text{ se reduce, este oxidant} \end{array}$$

Noua ecuație:

$$4FeS_2 + 11\ O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Exemplul 6.

$$MnO_2 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

Se scriu ecuațiile parțiale iono-electronice

$$MnO_2 + 4H^+ - 2e \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$Cl^{-I} - 1e \longrightarrow Cl^0$$

Se multiplică ecuația a doua cu 2 pentru egalarea electronilor schimbați, după care se însumează cu prima:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow 2Cl^0$$

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2^0 + 2H_2O$$

Se scrie ecuația completă, calculînd numărul total de moleculare de acid, verificînd și legea conservării atomilor.

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

5.1.4.1. Exerciții propuse.

1. Să se analizeze procesele redox de mai jos și să se stabilească coeficienții ecuațiilor:

a) $Al + HCl \longrightarrow AlCl_3 + H_2$
b) $Al + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$
c) $C + H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$
d) $P + HNO_3 \xrightarrow{+H_2O} H_3PO_4 + NO$
e) $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO$
f) $I_2 + HNO_3 \longrightarrow HIO_3 + NO + H_2O$

Scanned with OKEN Scanner

2. Idem:

a) $Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$
b) $P + O_2 \longrightarrow P_2O_5$
c) $H_2S + O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O$
d) $NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$
e) $AsH_3 + O_2 \longrightarrow As_2O_3 + H_2O$
f) $Bi_2S_3 + O_2 \longrightarrow Bi_2O_3 + SO_2$
g) $V_2S_5 + O_2 \longrightarrow V_2O_5 + SO_2$
h) $CS_2 + O_2 \longrightarrow CO_2 + SO_2$
i) $FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$

3. Idem:

a) $Sb_2S_3 + Fe \longrightarrow Sb + FeS$
b) $MnO_2 + Al \longrightarrow Mn + Al_2O_3$
c) $V_2O_5 + Al \longrightarrow V + Al_2O_3$

4. Idem:

a) $Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O$
b) $Sb_2O_3 + C \longrightarrow Sb + CO$
c) $As_2O_3 + C \longrightarrow As + CO_2$
d) $KNO_3 + C \longrightarrow K_2CO_3 + CO_2 + N_2$

5. Idem:

a) $HNO_3 \longrightarrow NO_2 + H_2O + O_2$
b) $KClO_4 \longrightarrow KCl + O_2$
c) $KClO_3 \longrightarrow KCl + KClO_4$
d) $Au_2O_3 \longrightarrow Au + O_2$
e) $KMnO_4 \longrightarrow MnO_2 + MnO + K_2O + O_2$

6. Idem:

a) $FeCl_3 + H_2S \longrightarrow FeCl_2 + S + HCl$
b) $H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + H_2O$
c) $K_2Cr_2O_7 + SO_2 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$
d) $BiCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow Bi + SnCl_4$
e) $FeCl_2 + AuCl_3 \longrightarrow FeCl_3 + Au$

7. Idem:

a) $SO_2 + Br_2 \longrightarrow HBr + H_2SO_4$
b) $HClO + Br_2 \longrightarrow HCl + HBrO_3$
c) $NH_3 + Cl_2 \longrightarrow N_2 + NH_4Cl$
d) $KOH + Cl_2 \longrightarrow KCl + KClO_3 + H_2O$
e) $SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{H_2O} HCl + H_2SO_4$

Scanned with OKEN Scanner

8. Idem:

a) $H_2SO_4 + HClO_4 \longrightarrow HCl + H_2SO_4$

b) $H_2S + HIO_3 \longrightarrow S + I_2 + H_2O$

c) $FeSO_4 + HIO_3 \xrightarrow{+H_2SO_4} Fe_2(SO_4)_3 + I_2 + H_2O$

d) $MnO_2 + HClO_3 \xrightarrow{+KOH} K_2MnO_4 + KCl + H_2O$

9. Idem:

a) $KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O + O_2$

b) $MnO_2 + H_2SO_4 + KI \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O + I_2$

c) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

d) $KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$

10. Apa oxigenată se comportă în reacție ca oxidant sau ca reducător. Să se discute reacțiile următoare, indicînd rolul apei oxigenate în fiecare reacție.

a) $H_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O$

b) $HNO_2 + H_2O_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O$

c) $PbS + H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$

d) $KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O + O_2$

e) $Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow Ag + H_2O + O_2$

11. Să se indice rolul clorului în reacțiile de mai jos:

a) $KI + Cl_2 \longrightarrow I_2 + KCl$

b) $I_2 + Cl_2 \xrightarrow{+H_2O} HCl + HIO_3$

c) $KClO_3 + HCl \longrightarrow Cl_2 + KCl + H_2O$

d) $HOCl \longrightarrow HCl + HClO_3$

e) $HOCl + HCl \longrightarrow Cl_2 + H_2O$

12. Să se stabilească coeficienții și să se prezinte forma completă a următoarelor reacții de dizolvare:

a) $Fe + HNO_3\ dil. \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + H_2O$

b) $Ag + HNO_3 \longrightarrow Ag\,NO_3 + NO + H_2O$

c) $Re + HNO_3 \longrightarrow HReO_4 + NO$

d) $Mn + HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + NO$

Scanned with OKEN Scanner

13. Se dau reacțiile:

$Sb + Cl_2 \longrightarrow SbCl_3$
$Ca + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2$
$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow Zn_2SO_4$
$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$
$H_2S + Cl_2 \longrightarrow S + HCl$
$BaCl_2 + PbO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Cl_2 + PbSO_4 + BaSO_4 + H_2O$
$PbO_2 + HCl \longrightarrow PbCl_2 + Cl_2 + H_2O$
$MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \longrightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$
$FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow FeCl_2 + SnCl_4$
$KBr + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + KCl$

Să se analizeze procesele redox, completînd pentru fiecare reacție tabelul de forma:

Oxidare		Reducere	
Simbolul elementului ce se oxidează	Nr. ē cedați	Simbolul elementului ce se reduce	Nr. ē acceptați

14. Să se completeze și stabilească coeficienții următoarelor reacții redox:

$H_2S + I_2 \longrightarrow$
$FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow$
$KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow$
$Fe + Ag_2SO_4 \longrightarrow$
$Cl_2 + KOH\ dil \longrightarrow$
$Cl_2 + NaOH\ conc. \xrightarrow{t^\circ}$
$Al + H_2SO_4\ dil. \longrightarrow$
$Ag + HNO_3\ conc. \longrightarrow$
$Cu + H_2SO_4\ conc. \xrightarrow{t^\circ}$
$HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow$

Scanned with OKEN Scanner

15. Să se completeze coeficienţii următoarelor reacţii ionice de tip redox.

$Sb^0 + Sn^{IV} \longrightarrow Sb^{III} + Sn^{II}$

$Cl_2 + HO^- \longrightarrow ClO_2^- + Cl^- + H_2O$

$Cl^- + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + H_2O$

$H_2S + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow S^0 + Cr^{3+} + H_2O$

$I^- + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow I_2 + Cr^{3+} + H_2O$

$CuS + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + S + NO + H_2O$

$Pb + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + NO_2 + H_2O$

$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$

$S^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow S + Mn^{2+} + H_2O$

$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$

16. Să se completeze şi stabilească prin metoda transferului de electroni, următoarele reacţii ionice

$S^{2-} + NO_3^- + H^+$ (NHO_3 diluat) $\longrightarrow$

$Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+$ (H_2SO_4) $\longrightarrow$

$Ag_2S + NO_3^- + H^+$ (HNO_3 diluat) $\longrightarrow$

$HSO_3^- + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow HSO_4^- + \ldots$

$C_2O_4^{2-} + MnO_4^- + H^+(H_2SO_4) \longrightarrow CO_2 + \ldots$

17. Clorul reacţionează cu dioxidul de sulf în mediu apos şi rezultă acid clorhidric şi acid sulfuric. Analizaţi acest proces redox. Să se determine cantitatea de clor consumat (în l, g, atom-g şi mol), dacă amestecul de acizi rezultat este neutralizat de 600 cm^3 sol. 0,2 *n* KOH (sau 1 500 cm^3 soluţie NaOH 0,5 *n*).

R. 0,672 l.

18. Acidul azotic oxidează dioxidul de sulf la acid sulfuric, cu degajare de dioxid de azot. Analizaţi acest proces redox. Să se determine cantitatea de acid azotic consumat, dacă acidul sulfuric rezultat se neutralizează cu:

a) 200 cm^3 soluţie 0,5 *n* NaOH;
b) 400 cm^3 soluţie 0,4 *n* $Ca(OH)_2$.

R. a) 6,3 g HNO_3

19. Cloratul de potasiu reacţionează cu iodul, formîndu-se iodat de potasiu şi clor. Analizaţi acest proces redox. Să se determine cantitatea de iod necesară (în g şi atom-g) dacă rezultă 3 moli Cl_2

R. 6 atom-g sau 762 g iod.

Scanned with OKEN Scanner

20. Bromul reacționează cu acidul sulfuros și rezultă acid bromhidric și acid sulfuric.

Se cere:

a) să se analizeze acest proces redox;

b) numărul de vali acid sulfuros consumat, dacă se obțin 100 cm^3 soluție 52% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}4$ g/cm^3.

R. 1,5 vali H_2SO_3

21. Sulful este oxidat de acidul azotic la acid sulfuric, cu degajare de oxid de azot. Analizați acest proces redox. Să se determine cantitatea de acid sulfuric obținut (în g și mol), dacă se pornește de la 9,6 g sulf. Care este volumul soluției 1/5 *n* ce se poate obține din acidul sulfuric.

R. 29,4 g H_2SO_4;
3 000 cm^3 soluție 1/5 *n*.

22. Să se stabilească formula acidului care conține: 1%H 35%4Cl%O. Să se analizeze reacția redox ce are loc între acest acid și acidul sulfuros, știind că rezultă acid clorhidric și acid sulfuric. Pornind de la 8,2 g acid sulfuros, să se determine volumul soluției KOH 1/10 *n* care neutralizează acidul sulfuric rezultat.

R. 2 000 cm^3 soluție 1/10n KOH

23. Acidul sulfuros reacționează cu clorul în mediu apos și rezultă doi acizi. Analizați acest proces redox. Să se determine componziția amestecului de acizi rezultat, dacă pentru neutralizarea amestecului se consumă 100 cm^3 soluție 0,2 *n* NaOH.

R. 0,49 g H_2SO_4 și 0,365 g HCl

24. Fosforul reacționează cu acidul azotic și se obține acid ortofosforic și monoxid de azot.

Se cere:

a) să se analizeze acest proces redox;

b) volumul soluției 50% HNO_3 cu $\rho = 1{,}3$ g/cm^3 consumat dacă se obțin 2 val acid ortofosforic.

R. 108 cm^3 soluție 50% HNO_3.

25. Un amestec format din KNO_3 și C, în raport molar de 4:5, dezvoltă prin explozie: N_2, CO_2 și K_2CO_3. Să se motiveze raportul molar ales prin analiza procesului redox și să se calculeze produșii de reacție (în l, și respectiv g), ce se obțin în condiții normale prin explozia a 92,8 g amestec.

13,44 l CO_2; 8,96 l N_2; 55,2 g K_2CO_3.

Scanned with OKEN Scanner

26. Sulfura de arsen (III) se oxidează cu acid azotic la acid arsenic. Se degajă oxid de azot și rezultă acid sulfuric.

a) să se analizeze procesul redox;

b) să se determine masa soluției de HNO_3 cu concentrație 50% consumată, dacă se degajă 0,003 kmol, oxid de azot, (sau, dacă H_2SO_4 rezultat se neutralizează cu 200 cm^3 soluție 0,4 *n* KOH).

R. 378 g HNO_3

27. Să se analizeze procesul redox de obținere a clorului prin acțiunea dioxidului de mangan asupra acidului clorhidric. Ce cantitate de clor se obține (în l, mol, atom-g și g) în condiții normale, dacă se lucrează cu 1 500 cm^3 soluție HCl 2 *n*.

R. 16,75 l sau 0,75 mol sau 1,5 atom-g sau 53,25 g.

a8. Dioxidul de mangan reacționează cu apa oxigenată în prezență de acid sulfuric, cu formare de oxigen.

a) să se analizeze procesul redox, indicînd rolul apei oxigenate;

b) ce cantitate de dioxid de mangan se consumă pentru a prepara 3,2 l O_2 măsurat la 7°C și 750 mm Hg.

c) ce concentrație procentuală are soluția de H_2O_2 dacă s-au folosit 150 g soluție.

R. 11,9 g; 3%.

29. Cloratul de potasiu se descompune termic. Se cere:

a) analiza procesului redox;

b) ce cantitatea de clorat de potasiu în moli și grame, trebuie descompusă termic, pentru a obține 1120 l O_2 (c.n.).

c) cîți litri de H_2 la 180C° și 706 mm Hg reacționează cu oxigenul rezultat și cîtă apă se formează?

R. 33,3 moli; 4 086 g, 2 580 l, 1,8 kg.

30. Permanganatul de potasiu oxidează acidul oxalic (în mediu de acid sulfuric) la dioxid de carbon și apă, cu reducerea sa la sulfat de mangan.

Se cere:

a) analiza procesului redox;

b) volumul de CO_2 (c.n.) rezultat în urma reacției a 1 l soluție de permanganat de potasiu 5 *n*.

c) cantitatea de acid oxalic cristalizat cu 2 molecule de apă, în moli și grame, consumată.

d) consumul de H_2SO_4 50%.

R. 112 l; 2,5 moli; 315 g; 294 g.

Scanned with OKEN Scanner

5.2. Seria activității metalelor

5.2.1. *Considerații teoretice*

Seria activității metalelor constituie o clasificare a metalelor, din punct de vedere electrochimic.

La această clasificare s-a ajuns în urma studierii reacțiilor (redox) de deplasare a unor elemente (mai puțin active) din combinațiile lor, cu ajutorul altor elemente (mai active din punct de vedere chimic).

Astfel, în reacțiile:

$$Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu \text{ sau } Fe^0 + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu^0$$

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2 \text{ sau } Zn^0 + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2H^0$$

spunem că fierul și zincul sînt mai active și deplasează din combinațiile lor, cuprul și hidrogenul, elemente mai puțin active.

*

În seria activității metalelor, metalele sînt așezate
— în ordinea descrescătoare a:
— capacității de a ceda electroni,
— caracterului reducător,
— oxidabilității,
— reactivității chimice,

sau

— în ordinea crescătoare a:
— stabilității chimice.

Aspectul calitativ al seriei activității metalelor:

Li Ca K Ba Na Mg Al Zn Fe Cd Co Ni Sn Pb *H* Cu Ag Hg Au

Potrivit poziției lor față de hidrogen, metalele prezintă proprietăți caracteristice.

Tabelul 5.1

Proprietățile metalelor și poziția lor în seria tensiunilor

Proprietăți caracteristice	Elemente din stînga H	Elemente din dreapta H
1. capacitatea de a ceda electroni.	mare și descrescîndă; metalele alcaline emit electroni chiar la lumina solară (efectul fotoelectric);	mică și descrescîndă;

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.1 (continuare)

Proprietăți caracteristice	Elemente din stînga H	Elemente din dreapta H
2. oxidabilitatea	mare și descrescîndă; metalele alcaline se păstrează sub petrol sau ulei de parafină;	mică și descrescîndă;
3. reactivitatea chimică	mare și descrescîndă; metalele foarte active sînt mai stabile sub formă de ioni;	mică și descrescîndă metalele puțin active sînt mai stabile sub formă de atomi
4. caracterul reducător	intens și descrescînd; metalele dinspre extrema stîngă se folosesc ca agenți reducători;	slab și descrescînd;
5. stabilitatea chimică	mică și descrescîndă;	mare și crescîndă; Hg caracter „seminobil". Au caracter „nobil";
6. stare naturală	practic, exclusiv combinate;	atît combinate -mai ales Cu), cît și libere (mai ales Au); proporția în care se găsesc libere, crește către extrema dreaptă;
7. metode de obținere	în general, dificile; gradul de dificultate al extracției metalului scade spre dreapta (pînă la Al, inclusiv, electrolitic);	în general, simple (prăjire și reducere, descompunere termică, spălare);
8. comportarea față de apă	descompun apa, la temperatura obișnuită, cu deplasarea $H_2\uparrow$: $Me^I + H_2O \rightarrow Me\,OH + 1/2H_2\uparrow$ $Me^{II} + 2H_2O \rightarrow Me(OH)_2 + H_2$ (unde: Me^I = Na, K ... Me^{II} = Ca, Sr, Ba), sau la temperaturi ridicate; $3Fe + 4H_2O_{vap.} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$ $Al + 3H_2O_{vap.} \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2\,H_2\uparrow$;	nu reacționează cu apa, nici la temperaturi ridicate;
9. comportarea față de hidracizi	în general, se dizolvă în hidracizi cu deplasarea H_2: $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$	nu se dizolvă în hidracizi; NOTA cazul dizolvării Cu în HCl care se încadrează în alt tip de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.1 (continuare)

Proprietăţi caracteristice	Elemente din stînga H	Elemente din dreapta H
10. comportarea faţă de oxoacizi	în general, se dizolvă în oxoacizi, cu deplasarea H_2: $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$ NOTA se cunosc numeroase cazuri, cînd aceste metale se comportă ca cele din dreapta H ca de exemplu: $3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$.	oxoacizii sînt dizolvanţi specifici ai acestor metale, dar nu este deplasat H_2, ci un oxid provenit din acid: $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3Ag_2NO_3 + NO + 2H_2O$ sau: $2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow AgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ sau: $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$. $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.
11. comportarea faţă de hidroxizi alcalini	cu hidroxizii alcalini reacţionează metalele cu pronunţat caracter amfoter (Zn, Al, Sn, Pb, Cr), cu formare de zincaţi, aluminaţi etc. şi cu deplaxarea H_2: $Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$ $2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$ $Sn + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$.	metalele din dreapta H, ca de exemplu Re, snt atacate de topiturile alcalinooxidante (deci condiţii energice) cu formare de săruri (perrenaţi).

NOTA. În general, oricare metal din seria activităţii metalelor deplasează din sărurile lui, orice alt metal aflat la dreapta lui.

Reacţiile de deplasare reciprocă a metalelor, sînt reacţii de tip redox şi au loc în strictă conformitate cu legea proporţiilor echivalente (în raporturi stricte de echivalenţi gram).

În ceea ce priveşte rezolvarea problemelor de deslocuire a metalelor, cărţile şi culegerile de probleme ilustrează acest gen de aplicaţii, prin probleme în care cele două metale au aceeaşi stare de oxidare (v. exemplul 2, aplicaţii rezolvate). Ca urmare, a doua ecuaţie a sistemului (matematic) reprezintă de fapt raportul maselor atomice ale celor două metale — ceea ce nu este corect, deşi rezultatul se obţine (din motive lesne de observat).

În cazul reacţiilor de desiocuire, în care cele două metale au stări de oxidare diferite, rezultatul corect se obţine numai prin aplicarea legii proporţiilor echivalente (v. exemplul 3, aplicaţii rezolvate).

Mai menţionăm că metoda de rezolvare este analogă cu metoda de rezolvare a problemelor cu amestecuri şi aliaje echimoleculare.

Scanned with OKEN Scanner

5.2.2. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

Să se arate dacă reacțiile de mai jos sînt posibile.
Scurte explicații.
Să se scrie corect cele greșite.

a) $2Fe + Al_2O_3 \longrightarrow 2Al + Fe_2O_3$
b) $Cu + H_2O$ vap $\longrightarrow CuO + H_2$
c) $Ag + HCl \longrightarrow AgCl + 1/2\ H_2$
d) $Hg + H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + H_2$
e) $Fe + 2HaOH \longrightarrow Na_2[Fe(OH)_4] + H_2$

Rezolvare.

a) este greșită, deoarece **Al** fiind mai activ decît **Fe** nu poate fi deplasat de acesta; corectă este reacția inversă.

b) este greșită, deoarece **Cu** nu reacționează cu apa; reacția inversă este posibilă.

c) este greșită, deoarece Ag nu se dizolvă în acid clorhidric.

d) este greșită, deoarece Hg deși se dizolvă în acid sulfuric, nu deplasează hidrogenul.

Corect: $Hg + 2H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

e) este greșită, deoarece Fe nu este atacat de hidroxidul de sodiu; pe de altă parte, Fe nu este un metal amfoter.

Exemplul 2.

O lamelă de zinc. de 10 g, se cufundă în 74 cm^3 soluție de $CuSO_4$, cu $\rho = 1{,}2$ g/cm^3. După reacție, lamela cîntărește 10,1 g.

Se cere:

a) masa Zn dizolvat și masa Cu depus;

b) c, m, n și T a soluției date.

Rezolvare.

a) $Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$

notații: x — m Zn dizolvat

y — m Cu depus

$10 - x + y = 10{,}1$

$x : y = 65/2 : 64/2 = 32{,}5 : 32$

de unde:

$x = 6{,}5$ g Zn
$y = 6{,}4$ g Cu

Scanned with OKEN Scanner

b) m $CuSO_4 = 6{,}4 \times 160/64 = 16$ g

$(c) = 16 \times 100/(74 \times 1{,}2) = 18\%$

(m) $160 \times m \times 74/1\,000 = 16$ și $m = 1, 3$

(n) $n = 2\,m = 2{,}6$

(T) $T = 16/74 = 0{,}21$

Exemplul 3.

Într-o soluție de $CuSO_4$ $2m$, se introduce o sîrmă de aluminiu, de 5 g. După reacție, sîrma cîntărește 6,38 g.

Se cere:

a) masa **Al** dizolvat și masa **Cu** depus;

b) volumul soluției de $CuSO_4$.

Rezolvare.

a) $2Al + 3CuSO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3Cu$

notații: x — m **Al** dizolvat și y — m **Cu** depus

$$5 - x + y = 6{,}38$$

$$\frac{x}{y} = \frac{27:3}{64:2} = \frac{9}{32} \text{ de unde:}$$

$x = 0{,}54$ g Al

$y = 1{,}92$ g Cu

b) m $CuSO_4 = 1{,}92 \times 160/64 = 4{,}8$ g

$160 \times 2 \times v/1\,000 = 4{,}8$ și $v = 15$ cm^3

5.2.3. *Exerciții propuse*

1. a) o lamelă de fer este introdusă într-o soluție de sulfat de de cupru. După reacție, masa lamelei crește cu 2 g.

Se cere masa fierului dizolvat și masa cuprului deplasat.

b) o lamă de magneziu este cufundată într-o soluție de sulfat mercuric. După reacție, masa lamei crește cu 4,4 g.

Se cere masa magneziului dizolvat și masa mercurului deplasat.

c) într-o soluție de sulfat de cupru, se cufundă o placă de aluminiu. După reacție, masa plăcii crește cu 5,75 g.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere masa aluminiului dizolvat și masa cuprului depus.

d) într-o soluție de azotat de argint, se introduce o placă de zinc. După reacție, masa plăcii crește cu 3,775 g.

R. a) 14 g Fe și 16 g Cu
b) 0,6 g Mg și 5 g Hg
c) 2,25 g Al și 8 g Cu
d) 1,625 g Zn și 5,4 g Ag

2. a) o lamă de cadmiu, de 40 g, se cufundă într-o soluție de sulfat de cupru. După reacție, lama cîntărește 9,52 g.

Se cere masa cadmiului dizolvat și masa cuprului deplasat.

b) o placă de magneziu, de 12 g se cufundă într-o soluție de sulfat de cupru. După reacție, lama cîntărește 14 g.

Se cere masa magneziului dizolvat și masa cuprului deplasat.

c) o lamelă de magneziu, de 6 g se introduce într-o soluție de azotat de argint. După reacție, lamela are masa de 10,8 g.

Se cere masa magneziului dizolvat și masa argintului depus.

d) o placă de cadmiu, de 10 g se cufundă într-o soluție de clorură aurică. După reacție, placa are masa de 10,48 g.

Se cere masa cadmiului dizolvat și masa aurului deplasat.

e) o lamă de zinc, de 5 g este introdusă într-o soluție de sulfat de cupru. După reacție, lama cîntărește 4,98 g.

Se cere masa zincului dizolvat și masa cuprului depus.

f) o placă de fer, de 100 g se cufundă într-o soluție de sulfat de cupru. După reacție, placa are masa de 101,3 g.

Se cere masa ferului dizolvat și masa cuprului deplasat.

g) într-o soluție de sulfat de cupru se introduce o placă de aluminiu, de 10 g. După reacție, placa are masa de 12,76 g.

Se cere masa aluminiului intrat în soluție și masa cuprului deplasat.

h) într-o soluție de azotat de argint se cufundă o sîrmă de aluminiu, de 27 g. După reacție, sîrma cîntărește 29,97 g.

Se cere masa aluminiului dizolvat și masa argintului deplasat.

R. a) 1,12 g Cd și 0,64 g Cu
b) 1,2 g Mg și 3,2 g Cu
c) 0,6 g Mg și 5,4 g Ag
d) 2,8 g Cd și 3,28 g Au
e) 1,3 g Zn și 1,28 g Cu
f) 9,1 g Fe și 10,4 g Cu
g) 1,08 g Al și 3,84 g Cu
h) 0,27 g Al și 3,24 g Ag

Scanned with OKEN Scanner

3. Să se determine masa substanței dizolvate, în soluțiile dela ex. 1. a—d și de la ex. 2. a—h.

4. Să se determine volumul soluțiilor de la ex. 1. a—d și de la ex. 2. a—h cunoscînd concentrațiile lor:

1. a) 2*m* b) 3*m* c) 1/4 m d) 1/2 *n*:

2. a) 1*m* b) 0,5 *m* c) 0,2 *m* d) 0,1 *m* e) 1*n* f) 0,8 *n* g) 0,6 *n* h) 0,4 *n*.

5. Să se determine concentrația procentuală, molaritatea, normalitatea și titrul soluțiilor de la ex. 1. a—d și de la ex. 2. a—h, cunoscînd volumul lor.

1. a) 0,2 l b) 0,4 l c) 300 cm^3 d) 500 cm^3;

2. a) 200 cm^3 b). 600 cm^3 c) 250 cm^3 d) 150 cm^3 e) 0,3 l f) 0,4 l g) 0,5 l h) 0,2 l

6. Într-o soluție de clorură mercurică, se cufundă o lamelă de cupru, de 50 g. După reacție, lamela cîntărește 52,74 g.

Cîte g clorură mercurică au fost în soluție?

R. 4,03 g Hg și 5,4 g $HgCl_2$.

7. a) într-o soluție de $CuSO_4$ 2 *m*, se introduce o sîrmă de aluminiu, de 5 g. După reacție, sîrma cîntărește 6,38 g.

Se cere:

1) masa aluminiului dizolvat și masa cuprului deplasat;
2) volumul soluției de sulfat de cupru.

b) o lamelă de 48 g magneziu, deplasează cuprul dintr-o soluție de $CuSO_4$ 2*n*. După reacție, lamela cîntărește 51 g.

Se cere:

1) masa magneziului dizolvat și masa cuprului depus;
2) volumul soluției de sulfat de cupru.

c) într-o soluție de $CuSO_4$ 0,1 *n*, se cufundă o lamă de fer de 50 g. După reacție, lama cîntărește 52 g.

Se cere:

1) masa fierului dizolvat și masa cuprului deplasat.
2) volumul soluției de sulfat de cupru.

R. a) 1) 0,54 g Al și 1,92 g Cu; 2) 15 cm^3
b) 1) 1,8 g Mg și 4,8 g Cu; 2) 75 cm^3
c) 1) 14 g Fe și 16 g Cu; 2) 5 l

8. a) în 200 g soluție de sulfat de cupru, se cufundă o lamă de fer, de 246 g. După reacție, lama cîntărește 250 g.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

1) masa ferului dizolvat și masa cuprului deplasat;

2) concentrația procentuală a soluției de sulfat de cupru.

b) o soluție de 400 cm^3 $CuSO_4$, se împarte în două volume egale, v_1 și v_2. În v_1, se introduce o lamă de fier și în v_2 se precipită ionii Cu^{2+} cu hidroxid de sodiu și se aduce la fierbere.

Se cere:

1) masa precipitatului format în v_2, dacă după racție, masa lamei crește cu 0,8 g;

2) molaritatea soluției de $CuSO_4$.

c) în 100 cm^3 soluție de azotat de argint, se introduce o lamelă de aluminiu, de 27 g. După reacție, lamela cîntărește 29,97 g.

Se cere:

1) masa aluminiului dizolvat și masa argintului depus;

2) molaritatea și titrul soluției de $AgNO_3$.

R. a) 1. 28 g Fe și 32 g Cu; 2) $c = 40\%$
b) 1. 8 g CuO 2). $m = 0,5$
c) 1. 0,27 g Al și 3,24 g Ag; 2). $m = 0,3$ și $T = 0,05$

9. O lamelă de fer, de 56 g, se cufundă în 41,66 cm^3 soluție de sulfat mercuric (cu $\rho = 1,2$ g/cm^3). După reacție, lamela are masa de 57,44 g.

Se cere:

1) masa ferului dizolvat și masa mercurului deplasat;

2) concentrația procentuală, molaritatea, normalitatea și titrul soluției de sulfat mercuric.

R. 1) 0,56 g Fe și 2 g Hg
2) $c = 5,92\%$; $m = 0,24$; $n = 0,48$; $T = 0,07$.

10. Se dă o soluție de $CuSO_4$ 5 n, în care se cufundă o lamelă de aluminiu cu masa de 10 g. După reacție, lamela cîntărește 12,76 g.

Se cere:

1) masa aluminiului dizolvat și masa cuprului deplasat;

2) volumul soluției de $CuSO_4$;

3) masa soluției H_2SO_4 50% care dizolvă cele două metale de la p.1.;

4) compoziția amestecului de gaze rezultat la p.3.

R. 1) 1,08 g Al și 3,84 g Cu
2) 24 cm^3;
3) 17,64 g;
4) cîte 1,344 l (cîte 50% vol).

Scanned with OKEN Scanner

5.3. Electroliza. Legile lui Faraday

5.3.1. *Generalități*

Electroliza este un proces complex fizico-chimic, de descompunere a electroliților sub acțiunea curentului electric.

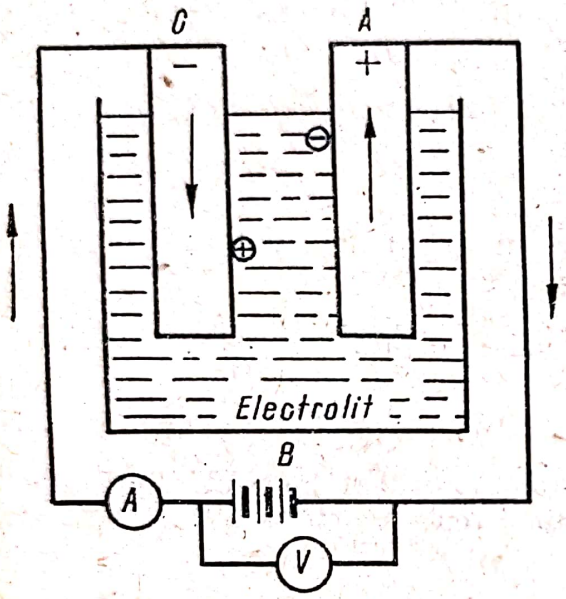


Fig. 5.1. Instalația de electroliză ca sistem redox.

Celula electrolitică este alcătuită din:

— *electrolit* (în soluție sau în topitură, disociat în ioni + și —);

— *electrozi* (metal sau cărbune) legați la o sursă de curent continuu (B), cu catodul legat la polul (—) și cu anodul legat la polul (+). La trecerea curentului electric are loc un transport de materie, urmat de modificarea concentrației electrolitului și de separări de produse, în baie și la electrozi.

La electroliză se disting două grupe de procese:

1. *Reacția primară* care cuprinde migrarea ionilor spre electrozi și descărcarea pe electrozi. Toate procesele de pe electrozi sînt reacții redox:

— la catod, cationii se descarcă prin primire de $\bar{e}$ (reduceri catodice, catodul — reducător);

— la anod, anionii se descarcă prin cedare de electroni (oxidări anodice, anodul oxidant).

2. *Reacțiile secundare* — care pot avea loc între produsele electrolizei sau între acestea și electrozi, electrolit sau solvent.

În unele cazuri, se iau măsuri anume pentru împiedicarea reacțiilor secundare; numeroase procese chimice se bazează tocmai pe aceste reacții secundare.

Cîteva scheme de electroliză:

1. Electroliza soluției aq. $CuCl_2$ (cu electrozi de Pt):

(C) $Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu$

(A) $2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow 2Cl \longrightarrow Cl_2\uparrow$

2. Electroliza soluției apoase conc. HCl (cu electrozi de Pt):

(C) $H^+ + 1\bar{e} \longrightarrow H \longrightarrow 1/2\ H_2\uparrow$

(A) $Cl^- - 1\bar{e} \longrightarrow Cl \longrightarrow 1/2 Cl_2\uparrow$

3. Electroliza NaCl topită:

(C) $Na^+ + 1\bar{e} \longrightarrow Na$

(A) $Cl^- - 1e \longrightarrow Cl \longrightarrow 1/2\ Cl_2\uparrow$

4. Electroliza sol. aq. NaCl:

(C) H^+(apă) $+ 1\bar{e} \longrightarrow H \longrightarrow 1/2\ H_2\uparrow$

(A) Cl^-(NaCl) $- 1\bar{e} \longrightarrow Cl \longrightarrow 1/2\ Cl_2\uparrow$

(baie) Na^+(NaCl) + OH^-(apă) $\longrightarrow$ NaOH

sau

$NaCl + H_2O \longrightarrow 1/2\ H_2\uparrow + NaOH + 1/2\ Cl_2\uparrow$

5. Electroliza soluției apoase diluate de H_2SO_4
La electrozi se descarcă ionii apei:

(C) $2H^+$(apă) $+ 2\bar{e} \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2\uparrow$

(A) $2OH^-$(apă) $- 2\bar{e} \longrightarrow H_2O + 1\ 2\ O_2\uparrow$

(baie) $SO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2SO_4$

Cantitatea de H_2SO_4 rămîne practic neschimbată.

6. Electroliza cu anod solubil (electrolit-soluția apoasă de $AgNO_3$, anod solubil —Ag brut):

(C) $Ag^+ + 1\bar{e} \longrightarrow Ag$ (Ionul NO_3^- și ionul SO_4^{2-}, nu se descarcă la electrozi)

(A) $Ag - 1\bar{e} \longrightarrow Ag^+$

Nota. Electroliza soluției apoase de $AgNO_3$ (cu electrozi de Pt):

(K) $Ag^+ + 1\bar{e} \longrightarrow Ag$

(A) OH^-(apă) $- 1\bar{e} \longrightarrow 1/2H_2O + 1/2O_2\uparrow$

(baie) H^+(apă) $+ NO_3^- \longrightarrow HNO_3$

Scanned with OKEN Scanner

Legile electrolizei, (M. Faraday-1833).

Prima lege:

Cantităţile de substanţe separate la electroliză, sînt proporţionale cu cantitatea de electricitate consumată:

$$m = k \cdot Q = kIt \tag{5.1}$$

Dacă $I = 1$ A şi $t = 1$ s, atunci $m = k$ (5.2)

în care k este *echivalentul electrochimic* şi reprezintă cantitatea de substanţă separată la electrozi, la trecerea unei cantităţi de electricitate egală cu 1 C coulomb (1 A· s)

A doua lege:

1 *echiv-g din orice electrolit este eliberat de către o aceiaşi cantitate de electricitate.*

(F — numărul sau constanta lui Faraday = 96 500 C sau 26,8 Ah). O a doua enunţare este:

Cantităţile de substanţe eliberate la electrozi sînt proporţionale cu echiv-g ai substanţelor, precum şi cu echivalenţii lor electrochimici:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{echiv.-g}_1}{\text{echiv.-g}_2} \tag{5.3}$$

Gradul de folosire al curentului este măsurat cu ajutorul randamentului de curent (η) care se exprimă:

$$\eta_c = \frac{m_{\,practic}}{m_{\,teoretic}} \cdot 100 \quad \text{sau} \quad \eta_c = \frac{Q_{\,teoretic}}{Q_{\,practic}} \cdot 100 \tag{5.4}$$

Aplicaţii

Legile electrolizei: determinarea timpului, determinarea intensităţii determinarea cantităţii de electrolit, determinarea randamentului de curent, etalonarea ampermetrelor.

Metoda electrolitică: fabricaţi electrochimice (H_2, O_2, Cl_2, MeOCl, MeO_3Cl, NaOH, ş.m.a.), electrometalurgie, galvanotehnică, epurarea apei (electroosmoză), ş.m.a.

5.3.2. *Aplicaţii rezolvate*

1. Se cere k (echivalentul electrochimic) al Cu.

R. 96 500 C(1F) ... 1 echiv-g Cu $\left(\frac{64}{2}\ \text{g}\right)$

$$1\ C \ldots\ldots k = \frac{\text{echiv-g}}{\text{F}}\ [\text{g/C}]$$

Scanned with OKEN Scanner

2. Se dizolvă 0,4 g alamă și se electrolizează soluția obținută. Pentru separarea Cu se consumă 482,5 C. Se cere:

a) compoziția % a aliajului;

b) cantitatea de electricitate Q consumată la separarea Zn.

R. a) 1 F (96 500 C) ... 1echiv-g Cu $\left(\frac{64}{2}\text{ g}\right)$

482,5C ... $x = 0{,}32$ g Cu

$$\%\text{Cu} = \frac{0{,}32}{0{,}48}\,100 = 66{,}67\%$$

$$\%\text{Zn} = \frac{0{,}16}{0{,}48}\cdot 100 = 33{,}33\%$$

b) 1 echiv-g Zn $\left(\frac{65}{2}\text{ g}\right)$ ... 1F (96 500 C)

0,16 g ... $x \simeq 475$ C

3. Se electrolizează, la volum constant, 5 l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $n/5$, până n scade la $n/25$, sub un curent de 10 A.

Se cere:

a) masa Cu depus și

b) timpul de electroliză.

Rezolvare.

a) $$\frac{250}{2}\times\frac{n}{5}\times\frac{5\,000}{1\,000} = 125 \text{ g } CuSO_4\cdot 5H_2O$$

$$\frac{250}{2}\times\frac{n}{25}\times\frac{5\,000}{1\,000} = 25 \text{ g } CuSO_4\cdot 5H_2O$$

$125 - 25 = 100$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ care conțin

$$\frac{100\times 64}{250} = 25{,}6 \text{ g Cu depus}$$

b) 1 echiv-g Cu $\left(\frac{64}{2}\text{ g}\right)$ ..... 1F (26,8 A·h)

25,6 g ..... $x = 21{,}4$ A·h

și $Q = I\cdot t$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{21{,}4}{10} = 2{,}14 \text{ h}$$

4. Pe un obiect de fer cuprat de 10 × 20 cm, se depune un strat de 0,005 mm Ni ($\rho = 8{,}9$ g/cm^3). Se cere t, dacă $I = 5$ A.

$$m\ Ni = (10 \times 20 \times 0{,}0005) \cdot 8{,}9 = 0{,}89\ g$$

Rezolvare.

$$1\ \text{echiv-g Ni}\left(\frac{59}{2}\ g\right) \ldots \quad 1F\ (26{,}8\ A \cdot h)$$

$$0{,}89\ g \ldots \quad x = 0{,}8\ A \cdot h$$

$$Q = I \cdot t$$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{0{,}8}{5} = 0{,}16\ h$$

5.3.3. *Exerciții propuse*

1. Să se determine echivalentul electrochimic al metalelor:

a) Ag^I	R. 1,118 mg
b) Cu^{II}	R. 0,339 mg
c) Cd^{II}	R. 0,582 mg
d) Au^{III}	R. 1,039 mg
e) Hg^I	R. 2,079 mg

2. Prin două celule electrolitice legate în serie, conținînd una — o soluție de $AgNO_3$, iar alta — soluția sulfatului unui metal necunoscut, se trece un curent electric. În prima celulă, se depune 1 g Ag, iar în a doua, 0,271 g metal necunoscut.

Se cere echivalentul electrochimic al metalului necunoscut.

R. 0,304 mg

3. Topitura unei sări de Mg (II) se electrolizează sub un curent de 1,5 A, timp de 10 minute. La catod se depun 0,112 g Mg. Se cere echivalentul electrochimic al Mg^{II}.

R. 0,16 mg

4. Să se determine echivalentul gram al:

a) Cd, dacă pentru separarea 1 g Cd, dintr-o soluție de $CdSO_4$, se consumă 1,717 C.

R. 56 g

Scanned with OKEN Scanner

b) Cd, dacă pentru a depune 0,7 g Cd, dintr-o soluție de $CdSO_4$, trece un curent de 2A, timp de 10 minute.

R. 56 g

c) Bi, dacă pentru separarea a 10 g Bi, dintr-o soluție de $BiCl_3$, se consumă 13 850 C.

R. 69 g

5. La trecerea unui curent succesiv prin celule conținînd AgCN respectiv $Au(CN)_3$, în prima celulă se depune (la catod 0,1079 g Ag și în a doua, 0,0657 g Au. Se cere echivalentul gram Au și g.d o. Au.

R. 65,7 g și III

6. La trecerea unui curent de 5 A timp de 9 minute, prin soluția sării unui metal trivalent, se separă 1,07 g metal. Se cere *A* metal.

R. 114,6

7. Vrem să determinăm echivalentul gram al unui metal divalent necunoscut. Pentru aceasta, se leagă în serie 2 băi: una ce conține soluție de $CuSO_4$, din care se separă 0,3472 g Cu, iar în a doua se găsește soluția sării metalului necunoscut, din care se separă 0,6486 g metal. Se cere echivalentul gram și *A* metal.

R. 59,35 g și 118,7

8. Dintr-o soluție de $NiSO_4$, se depun 0,74 g Ni, la un consum de 2 450 C. Se cere echivalentul gram și A_{Ni}.

R. 29 g și 58

9. Să se determine intensitatea de curent, știind că:

a) în 10 min dintr-o soluție de $AgNO_3$, se depune 1 g Ag;

R. 1,5 A

b) la trecerea curentului printr-o soluție de H_2SO_4 dil. în 10 minute, se degajă 652,2 cm^3 gaz tonant ($2H_2 + O_2$), la 18°C și 746 mm;

R. 579 A.

c) dintr-o soluție de $CuSO_4$, se depun 10 g Cu, în 4 ore;

R. 2,1 A

d) în 90 de minute, dintr-o soluție de $CuSO_4$ se depun 2,451 g Cu;

R. 1,37 A.

e) în operația de etalonare a unui ampermetru în 50 de minute se depune 0,5 g Ag;

R. 0,15 A.

f) la electroliza unei soluții de H_2SO_4 dil., în 1 h, se degajă 1 l H_2 în c.n.

R. 2,39 A.

Scanned with OKEN Scanner

10. Să se determine timpul de electroliză, știind că:
a) un curent de 10 A, pune în libertate 5,6 l H_2, în c.n.

R. 1,34 h.

b) un curent de 0,8 A, depune 10 g Cu, dintr-o soluție de $CuSO_4$;

R. 10,5 h.

c) un curent de 6 A, care trece prin apă acidulată, degajă H_2 necesar reducerii a 3,2 kg FeO;

R. 400 h.

d) un curent de 1 A, descompune 1 kg apă;

R. 3 000 h

e) un curent de 0,2 A face ca masa unui obiect care se argintează, să crească cu 0,45 g;

f) un curent de 1 A, face să se acopere o placă metalică de 100 cm^3, cu un strat de Ag gros de 0,01 cm. Se dă $\rho Ag = 10,5\ g/cm^3$

R. 2h 36'

11. Cît timp trebuie să treacă un curent de 2 A printr-o soluție de H_2SO_4 dil., pentru ca H_2 degajat să reducă 0,05 mol oxid cupric?

R. 1,34 h

12. În cît timp, un curent de 6 A, face ca o placă de 250 cm^2 să se acopere cu un strat de Ni ($\rho = 8,7\ g/cm^3$) gros de 8 μ?
Se lucrează cu soluție de Ni (II).

R. 16'

13. Să se determine cantitatea de electricitate consumată știind că:
a) un curent de 1,2 A, trce 10 minute, printr-o soluție de $AgNO_3$. Cît Ag se depune?

R. 720 C și 0,8 g Ag

b) la electroliza unei soluții de NaCl, se obține 1 kg NaOH.

R. 2 412 500 C

c) dintr-o soluție a Cu (II) se depun 120 g Cu.

R. 3,7 F (100 A·h)

14. De cîte ori este mai mare, cantitatea de electricitate necesară teoretic, pentru a depune 1 g Cu din soluția de Cu (II), față de cantitatea de electricitate necesară teoretic pentru a separa 1 g Al?

R. de 3,53 ori

Scanned with OKEN Scanner

15. Să presupunem că la electroliza unor soluții de $CuSO_4$ și $AgNO_3$, $\eta = 100\%$. Se cere:

a) dacă este aceiași (sau diferită) cantitatea de electricitate consumată la separarea 1 val Cu și 1 val Ag:

b) dacă este același (sau diferit) consumul de energie la separarea 1 val din fiecare metal.

R. a) aceiași; b) diferit.

16. Ce cantitate de metal se depune la catod, știind că:

a) un curent de 2 A, trece 1 h și 40′ printr-o soluție de $NiSO_4$;

R. 3,6 g Ni

b) prin soluția de $CuSO_4$ trec 30 000 C.

R. 0,9 g Cu

c) un curent de 2,5 A, trece 1 h printr-o soluție de $MgCl_2$; ce produse se separă la anod?

R. 1,12 g; 1,04 g Cl.

d) se electrolizează o soluție de $FeSO_4$ și se consumă 1 Ah;

R. 1,03 g Fe

e) timp de 1 h trece un curent de 1,5 A, prin soluția de $CuSO_4$.

R. 1,19 g Cu

17. La trecerea aceleiași cantități de electricitate prin soluții de $AgNO_3$ și $Cr(NO_3)_3$, în prima celulă se depune 1,2 g Ag. Se cere masa Cr depus.

R. 0,19 g

18. Cît Fe se separă în 2 băi galvanice legate în serie, dacă se folosește un curent de 1 A, timp de 2 h și dacă prima celulă conține o soluție $FeSO_4$, iar a doua, o soluție $Fe_2(SO_4)_3$?

R. 2,08 g Fe; 1,14 g Fe

19. La trecerea 1 A · h prin soluția $AgNO_3$, se separă 4,025 g Ag. Cît Ag se separă la trecerea unui curent de:

a) 0,5 A în 2 h;
b) 0,25 A în 4 h;
c) 2 A în 30′.

R. a, b, c. 4,025 g Ag.

20. Ce volume de gaze se separă la electrozi, știind că:

a) se electrolizează o soluție H_2SO_4 diluată, timp de 10′ sub un curent de 2 A.

R. 140 $cm^3 H_2$ și 70 $cm^3 O_2$

Scanned with OKEN Scanner

b) se electrolizează o soluție apoasă de Na_2SO_4, sub un curent de 3,2 A, timp de 1 h.

R. 1,312 l H_2 și 0,656 l O_2.

c) prin soluția diluată de H_2SO_4, trec 10 C. Se cere și masa apei descompuse.

R. 1 cm^3H_2; 0,5 cm^3O_2; 0,0009 g H_2O

21. La electroliza soluției de $CuSO_4$, la anod se separă 448 cm^3O_2. Se cere masa sării descompuse.

R. 6,4 g $CuSO_4$

22. La trecerea curentului prin 3 electrolizoare legate în serie, conținînd soluții de $AgNO_3$, $CuSO_4$ și $FeCl_3$, în primul, se separă 1,08 g Ag. Se cere masa metalelor separate în celelalte celule.

R. 0,32 g Cu și 0,19 g Fe

23. Să se calculeze randamentul de curent, știind că:

a) un curent de 50 A, a depus în 5 h, 281 g Cu rafinat din soluția Cu(II);

R. 95%.

b) un curent de 1,5 A, depune 8 g Cu, după 5 h dintr-o soluție de $CuCl_2$;

R. 90%.

c) 5 A · h separă 5,6 g Cu, dintr-o solutie a Cu (II).

R. 94,4%.

24. Se electrolizează o soluție de $NiSO_4$, timp de 15′ și 30 s, sub un curent de 0,6 A. Se cere masa metalului separat. Cu ce randament s-ar fi lucrat, dacă s-ar separa 0,162 g Ni?

R. 0,1698 g Ni și $\eta = 95{,}4\%$.

25. Cîți cm^3 soluție HCl 1 *m* sînt necesari pentru dizolvarea Zn metalic separat de 4 825 C?

R. 50 cm^3 HCl 1 *m*

26. O soluție obținută prin dizolvarea a 0,45 g alamă (aliaj Cu—Zn) se supune electrolizei. Pentru separarea Cu se consumă 482,5 C. Se cere compoziția aliajului și cantitatea de electricitate consumată la separarea Zn.

R. 35,3% Cu

27. Cu ce intensitate de curent s-a lucrat, dacă în 6 h se separă 99 m^3 gaz exploziv ($2H_2 + O_2$)? Cîte kg apă se descompun?

R. 26 290 A și 53 kg apă.

Scanned with OKEN Scanner

28. La electroliza unei soluții de $CuSO_4$, în 1 h, se depun 3 g Cu, volumul soluției fiind 2 l. La terminarea electrolizei, soluția conține 0,2 g Cu^{II}. Se cere intensitatea curentului și concentrația inițială a soluției (în g Cu^{II+}/l).

R. 2,58 A și 1,75 g Cu^{2+}/l

29. O soluție de $NiCl_2$ 0,5 *m* se electrolizează și după 3 h se depun 2 g Ni. Se cere intensitatea curentului și volumul soluției inițiale.

R. 0,61 A și 68 cm^3.

30. Lucrînd cu un curent de 1 000 A, să se determine:
a) timpul necesar descompunerii a 1 t apă;
b) nr. de $\bar{e}$ necesar la pct. a;
c) masa (în g) a $\bar{e}$ de la pct. b.

R. a) 2 900 h) b. $6{,}68\times10^{28}\bar{e}$; c) 60,4 g

31. 5 l soluție $CuSO_4.5H_2O$ *n*/5 se electrolizează sub un curent de 10 A, pînă cînd normalitatea soluției scade la *n*/25. Se cere:
a) masa metalului separat;
b) timpul de electroliză.
Indicație: volumul soluției se consideră constant.

R. 25,6 g Cu și 2,14 h.

32. O bară de oțel de $10\times2\times0{,}2$ cm se acoperă cu un strat de Ni ($\rho = 9$ g/cm^3) gros de 0,1 mm. Se cere masa metalului depus și intensitatea de curent, dacă $t = 50'$.

R. 4 g și 4,4 A

33. O placă de oțel de 10×20 cm se acoperă pe o singură parte cu un strat de Cr ($\rho = 6{,}9$ g/cm^3) gros de 0,25 mm. Se lucrează cu o soluție Cr^{III+} și un curent de 0,2 A. Se cere masa de metal depus și timpul de electroliză?

R. 34,5 g Cr și 268 h

34. Cîți cm^3 soluție HCl 0,1 *n* se consumă la dizolvarea Zn depus la electroliză, dacă în 30′ s-a lucrat cu un curent de 2,68 A?

R. 490 cm^3

35. Pe un obiect de fer cuprat de 10×20 cm, s-a depus electrolitic un strat de Ni ($\rho = 8{,}9$ g/cm^3) gros de 5×10^{-3} mm. Se cere timpul de electroliză, dacă $I = 5$ A.

R. 0,162 h

36. Cîți cm^3 H_2SO_4 0,2 *n* se consumă la dizolvarea Cd depus din soluția de $CdSO_4$ în 1 h, sub un curent de 3 A?

R. 560 cm^3

Scanned with OKEN Scanner

37. Se dă 1 g aliaj Ni-Cr. Pentru separarea Cr (din soluția obținută la dizolvarea aliajului) se consumă aceiași cantitate de electricitate ca pentru separarea Cu din 112,5 cm^3 Cu SO_4 0,1 *n*. Se cere:
a) compoziția aliajului;
b) numărul de atom-g de Cr ce revin pentru 1 atom-g Ni.

R. a) 20% Cr; b) 3,53 atom-g Cr/1 atom-g Ni.

38. O soluție provenită prin dizolvarea a 3,22 g aliaj Cu-Zn (o alamă), se electrolizează. Pentru separarea Cu, se consumă 5 788 C. Se cere:
a) compoziția aliajului;
b) formula aliajului (care este compus chimic definit).

R. a) 60% Cu; b) Cu_3Zn_2

39. Se dizolvă 0,219 g aliaj Cu-Al și se electrolizează soluția obținută. Pentru separarea Al, se consumă 0,0804 Al·h. Se cere:
a) compoziția aliajului;
b) formula aliajului (care este un compus chimic definit).

R. a) 12,3% Al; b) Cu_3Al.

40. Se amestecă 500 cm^3 $CuSO_4$ 0,2 *m* cu 500 cm^3 $CuSO_4$ 0,2 *n* Se cere:
a) *m* și *n* a soluției finale;
b) masa Cu separată la electroliza totală a soluției finale;
c) timpul de electroliză, dacă $I = 5$ A.

R. a) 0,275 *n* și 0,137 *m*; b) 44 g; c) 2,6 h.

5.4. Surse chimice de curent electric. Elementul galvanic

5.4.1. *Generalități*

Elementul galvanic este o sursă chimică primară de curent electric (funcționează o singură dată, prin consumarea substanței active chimice care generează curent), în care energia chimică este transformată în energie electrică.

În reacția de simplă substituție:

$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$ sau $Fe^0 + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + 2H^0$

$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$ sau $Zn^0 + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

transferarea $\bar{e}$ se face direct, în mediul de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Ideea posibilității transmiterii indirecte de $\bar{e}$ (prin intermediul unui fir metalic conductor), a dus la construcția surselor chimice de curent electric.

Sursele chimice de curent sînt alcătuite din conductori electronici reuniți prin conductori ionici.

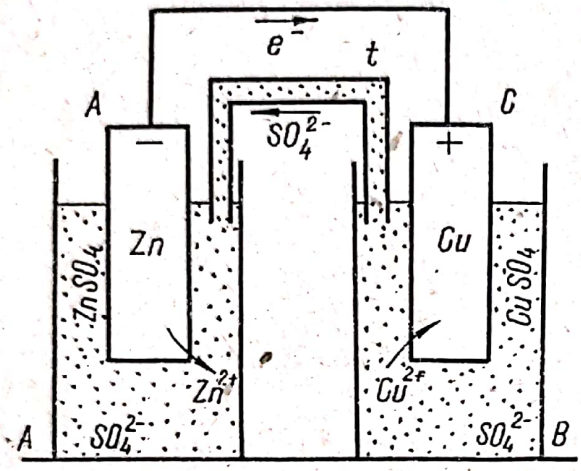


Fig. 5.2. Element galvanic.

Ansamblul format din conductorul electronic (metal) și electrolitul din jurul său (sare a metalului) se numește electrod.

Elementul galvanic, este alcătuit din două plăci metalice, de natură chimică diferită așezate în seria tensiunilor la o distanță cît mai mare, introduse în soluție de sare proprie de o anumită concentrație. În exterior sînt legate printr-un fir metalic conductor (f). Electroliții sînt legați printr-un tub (t) umplut cu un electrolit cu anion comun. Cît timp cele două metale nu sînt unite printr-un conductor electronic, în elementul galvanic nu are loc nici o reacție.

Funcționarea elementului galvanic se bazează pe două fenomene:

— tendința plăcii anodice (ex. Zn, cu densitate de electroni mai mare, metal mai activ) de a trimite electroni asupra plăcii catodice (ex. Cu, metal mai puțin activ). Anodul se încarcă ușor negativ ca urmare a pierderii ionilor Zn^{2+}, iar catodul ușor pozitiv;

— tendința de egalizare a concentrației pe plăci și în electrolit; ca urmare, placa anodică se consumă (ea este substanța chimică activă care generează curent), iar placa catodică se încarcă. Ionii SO_4^{2-} care prisosesc în paharul B trec prin tubul t în paharul A (unde sînt mai puțini).

După acest ciclu, urmează altele pînă cînd, fie se consumă placa de Zn, fie se depun toți ionii Cu^{2+}. În acel moment, elementul galvanic devine neutilizabil.

Reacțiile chimice care generează curent:

$$(-)\ \text{la anod: } Zn - 2\bar{e} \longrightarrow Zn^{2+}$$

$$(+)\ \text{la catod: } Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu$$

Reacția totală:

$$Zn^{\circ} + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^{\circ}$$

Ca și la electroliză, la anod (—) avem un proces de oxidare anodică iar la catod (+) un proces de reducere catodică.

Acest element galvanic se poate reprezenta astfel:

$$(-)\ Zn/Zn^{+2} \parallel Cu^{2+}/Cu\ (+)$$

În cadrul unui electrod al elementului galvanic, la suprafața de separație metal — soluție apare o diferență de potențial, numită *potențial de electrod*.

Cu ajutorul unei construcții speciale a elementului galvanic, (electrodul normal de H) se poate măsura potențialul normal E_0 (V) al metalului, ce caracterizează sub aspect cantitativ, activitatea chimică a unui metal.

Potențialul normal E_0 se măsoară la bornele aparatului în condiții standard ($t = 25°C$, $p = 1$ atm.).

Cunoscînd valoarea E_0 se poate calcula f.e.m. a oricărui cuplu galvanic de exemplu, Zn—Cu:

f.e.m. $= 0{,}34 - (-0{,}76) = 0{,}34 + 0{,}76 = 1{,}10$ volți (în condiții standard).

La alte concentrații, se aplică formula:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \times \lg\ c.$$

în care:

E este potențialul metalului la concentrația dată;
E_0 — potențialul normal;
n — valența ionului;
c — concentrația (în mol/l).

Variația potențialului de electrod cu concentrația, permite obținerea unor f.e.m. mai mari a pilelor. Astfel pentru a obține o f.e.m. mai mare este necesar ca metalul cu rol de anod să fie introdus într-o soluție cît mai diluată, iar metalul cu rol de catod într-o soluție cît mai concentrată.

5.4.2. *Aplicație rezolvată*

Se dă un element galvanic Al--Ag și se cere:

a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care generează curentul;

b) f.e.m. a elementului;

c) cantitatea de electricitate debitată de pilă, dacă anodul și-a modificat masa cu 0,1 atom-g;

d) ce modificare de masă corespunde plăcii pozitive?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

a) $Al^0 - 3\bar{e} \longrightarrow Al^{3+}$ și $3Ag^+ + 3\bar{e} \longrightarrow 3Ag^0$

sau în total:

$$Al^0 + 3Ag^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3Ag^0$$

b) f.e.m. $= 0{,}799 - (-1{,}66) = 2{,}459$ V;

c) $\dfrac{\dfrac{2{,}7 \times 26{,}8}{27}}{3} = 8$ A·h;

d) $\dfrac{8 \times 108}{26{,}8} = 32{,}3$ g.

5.4.3. *Exerciții propuse*

1. Se dă un element galvanic Al—Cu, în condiții standard. În timpul funcționării, anodul pierde 5,4 g din masa sa, în timp de 1 h. Se cere intensitatea curentului.

R. 16 A.

2. Se dă un element galvanic Mg-Ag, în condiții standard. În timpul funcționării, anodul a pierdut 9,6 g din masa sa, în timp de 1,5 h. Se cere intensitatea curentului.

R. 14,3 A.

3. La funcționarea unui element galvanic Zn-Cu, în condiții standard anodul și-a modificat masa cu 0,1634 g. Se cere cantitatea de electricitate debitată de pilă.

R. 492,3 C.

4. La funcționarea unui element galvanic Al-Cu, anodul pierde 1,12 g din masa sa, în 1 h. Se cere intensitatea curentului.

R. 3,3 A.

5. Se dă un element galvanic Mn^{2+}-Cu, electrozii fiind introduși în soluție de azotați 0,5 *m*. La anod se dizolvă 0,55 g metal.

Se cere:

a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care generează curentul;

b). f.e.m. a pilei;

c) cantitatea de electricitate debitată de pilă;

d) modificarea de masă ce corespunde catodului.

R. $Mn + Cu^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + Cu$; 1,39 V; 1 930 C.

Scanned with OKEN Scanner

6. Se dă un element galvanic Fe^{II}-Hg, metalele fiind introduse în soluții de sulfat 0,5 *m*. La anod se dizolvă 0,56 g metal. Se cer aceleași date ca la exercițiul precedent.

R. $Fe + Hg^{II} \longrightarrow Fe^{II} + 2Hg$; 1,293 V; 1 930 C.

7. Se dă un element galvanic Al-Bi, soluțiile de electroliți având concentrația 1 *n*. Se cere f.e.m. a pilei și să se explice funcționarea.

8. Se dă un element galvanic Cr-Bi, soluțiile de electroliți având concentrația 1 *n*. Se cere. f.e.m. a pilei și să se explice funcționarea.

R. 0,74 V

9. Se dă un element galvanic Cu-Ag, cu electrozii cufundați în soluții de azotați. Se cere f.e.m. a pilei și să se explice funcționarea.

R. 0,46 V.

10. Se dă un element galvanic Zn-Pb, cu electrozii cufundați în soluții 1 *n* de azotați. Se cere f.e.m. a pilei și cantitatea de electricitate debitată de pilă, dacă la anod s-au dizolvat 4,2 g metal.

R. 0,63 V; 12 398 C.

11. Se cere f.e.m. a elementului galvanic alcătuit dintr-un electrod de Zn în soluție 0,1 *m* de azotat și un electrod de Pb în soluție 2 *m* de azotat.

R. 0,67 V.

12. Se dă un element galvanic Mg-Fe, în condiții standard. Se cere f.e.m. a pilei și să se explice funcționarea.

R. 1,94 V.

13. Un element galvanic este alcătuit dintr-o lamelă de Ag în soluție $AgNO_3$ 1*m* și un electrod normal de hidrogen. Se cere f.e.m. a pilei și să se explice funcționarea.

R. 0,8 V.

14. Se dă un element galvanic Ni-Cu, cele două metale fiind introduse în soluții $NiSO_4$ 0,1 *m* respectiv $CuSO_4$ 0,2 *m*. Se cere f.e.m. a cuplului și să se explice funcționarea lui.

R. 0,61 V.

15. Se dă un element galvanic Al-Ag cu metalele introduse în soluții 0,01 *m* $Al_2(SO_4)_3$ respectiv 2 *m* $AgNO_3$. Se cere f.e.m. a cuplului și să se explice funcționarea lui.

R. 2.52 V.

Scanned with OKEN Scanner

6. Noțiuni de termochimie

6.1. Generalități

Reacțiile chimice se desfășoară cu schimburi de energie (calorică) față de mediul exterior.

Reacțiile chimice în care se degajă căldură se numesc reacții exoterme, iar reacțiile în care se absoarbe căldură se numesc reacții endoterme.

Căldura degajată sau absorbită în reacțiile chimice se numește *căldură de reacție*, sau *efect termic*. În cazul reacțiilor ce se desfășoară la presiune constantă, căldura din reacție este identică cu variația entalpiei * sistemului, de aceea se numește și *entalpie de reacție*. Căldura de reacție se notează cu ΔH, avînd ca unități de măsură: kcal/mol sau kj/mol.

Ecuațiile chimice însoțite de efectul termic produs, se numesc *ecuații termochimice*.

În mod convențional:

— căldura degajată într-o reacție chimică (exotermă) se notează cu semnul minus;

— căldura absorbită într-o reacție chimică (endotermă) se notează cu semnul plus;

— simbolurile (s), (l), (g) se referă la starea de agregare în care se află substanțele participante la reacție. Căldura de reacție se raportează la o anumită reacție, reprezentată printr-o ecuație termochimică ce se desfășoară de la stînga la dreapta, cu menționarea temperaturii la care are loc.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{298} = -94{,}05 \text{ kcal/mol}$$

---

* Entalpia (H) este o mărime termodinamică, ce permite exprimarea energiei unui sistem termodinamic în funcție de T și p (temperatură și presiune): $H = H(T, p)$.

La presiune constantă, entalpia reprezintă căldura absorbită de o substanță, cînd temperatura variază.

Scanned with OKEN Scanner

Căldurile de reacție, în deosebi căldurile de ardere ale substanțelor organice se pot determina prin măsurători calorimetrice. Pentru reacțiile chimice, care nu pot fi conduse în calorimetre, căldurile de reacție se pot calcula cu relația:

$$\Delta H = \Sigma H \text{ produși} - \Sigma H \text{ reactanți} \qquad (6.1)$$

Căldura de reacție depinde de numărul de moli ai reactanților și produșilor. Relația (6.1.) devine:

$$\Delta H = \Sigma n_p H_p - \Sigma n_r H_r \qquad (6.2)$$

unde: n_p, n_r este număr de moli ai produșilor și reactanților;
H_p, H_r — entalpiile produșilor și reactanților.

În reacțiile exoterme

$$H \text{ reactanți} > H \text{ produși}$$

deci:

$$\Delta H < 0$$

În acest caz, diferența de entalpie între reactanți și produși este cedată mediului exterior, iar reacția chimică se desfășoară *spontan* (produșii de reacție au energie minimă, iar reacțiile cu $\Delta H < 0$ sînt reacții spontane).

În reacțiile endoterme

$$H \text{ produși} > H \text{ reactanți}$$

deci:

$$\Delta H > 0$$

În acest caz, diferența de entalpie între produși și reactanți este absorbită din mediul exterior sub formă de căldură de reacție.

Se numește *căldură de formare* sau entalpie de formare, ΔH_f, căldura degajată sau absorbită la formarea unui mol de substanță din elementele componente. ΔH_f se exprimă în kcal/mol sau kj/mol. Căldura de formare în stare standard, reprezintă valoarea acestei mărimi la presiune p de 1 atm $\left(1{,}013 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)$ și temperatura $T = 298$ K. Se notează: ΔH^0_{298}.

La definirea condițiilor standard, trebuie precizată starea substanțelor, considerînd în stare standard forma lor cea mai stabilă (apa în stare lichidă, carbonul în forma grafit, sulful în forma α etc.).

Căldurile de formare în stare standard ale tuturor elementelor se consideră ca fiind egale cu zero. Aceasta facilitează calcularea căldurilor de formare a combinațiilor în stare standard care se raportează la un standard totdeauna același.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea căldurii de formare a substanțelor permite să se facă aprecieri asupra stabilității substanțelor, și anume: *cu cît entalpia de formare a unei substanțe este mai mică, cu atît substanța este mai stabilă (orice sistem este cu atît mai stabil, cu cît energia sa potențială devine mai mică).*

Tabelul 6.1

Călduri de formare standard ale unor combinații

Substanța	$\Delta H°_{298}$ kcal/mol	Substanța	$\Delta H°_{298}$ kcal/mol	Substanța	$\Delta H°_{298}$ kcal/mol
CO	−26,42	HCl	−22,06	Fe_2O_3	−198,5
CO_2	−94,05	HI	6,30	Fe_3O_4	−266,9
$H_2O_{(l)}$	−68,32	H_2S	− 4,82	FeS	−23,1
$H_2O_{(g)}$	−57,8	NH_3	−11,0	CH_4	− 17,89
SO_2	−70,92	NO	21,6	C_2H_6	− 20,24
SO_3	−94,47	FeO	−63,7	C_2H_2	54,20

Schimburile de energie care au loc la desfășurarea reacțiilor chimice se datoresc ruperii legăturilor dintre atomii reactanților și formării de noi legături în cadrul produșilor de reacție.

— ruperea legăturilor chimice (ex. H—H) este un fenomen endoterm;

— formarea de legături chimice este un fenomen exoterm.

Variația entalpiei unei reacții chimice se poate exprima și în funcție de energiile legăturilor desfăcute și nou formate.

$$\Delta H = \sum \in \text{legături desfăcute} - \sum \in \text{legături formate} \quad (6.3)$$

$$\sum H = \sum \in \text{legătură reactanți} - \sum \in \text{legătură produși} \quad (6.4)$$

Tabelul 6.2

Energii de legătură

Legătura	$\in$ Legătura	Legătura	$\in$ kcal/mol
C — C	80	F — F	38
C = C	145	Cl — Cl	57
C ≡ C	196	Br — Br	46
C — F	116	I — I	36
C — Cl	78	H — F	135
C — Br	66	H — Cl	103
C — I	57	H — Br	88
C = N	212	H — I	71
C — N	70	N — H	92
N = N	225	N = O	150
O = O	117	Si — H	76
O — O	33	Si — Cl	87
H — H	104	C — H	85,6

Scanned with OKEN Scanner

Variția de energie ce are loc la desfășurarea reacțiilor chimice, respectă legea conservării energiei, așa cum se reflectă de altfel și în cele două legi ale termochimiei:

a. *Legea lui Hess* (*legea aditivității căldurilor de reacție*).

Căldura de reacție rămîne aceeași, indiferent dacă reacția decurge direct sau în mai multe etape consecutive, cu condiția de a lucra în aceleași condiții (aceeași reactanți, stări de agregare, produși finali). Deci *efectul termic al unui proces chimic depinde numai de natura, starea inițială și finală a reactanților și nu depinde de etapele intermediare parcurse de proces.*

Considerînd procesul:

$$A + B + C + \ldots \longrightarrow M + N + P + \ldots + \Delta H \qquad (6.5)$$

și presupunînd că se poate desfășura în 3 moduri:

— direct, cu efectul termic: ΔH_1

— în 3 etape, cu efectele termice: ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4

— în etape 4 etape, cu efectele termice: ΔH_5, ΔH_6, ΔH_7, ΔH_8

atunci conform legii lui Hess:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 \qquad (6.6)$$

sau, ilustrat grafic: (fig. 6.1)

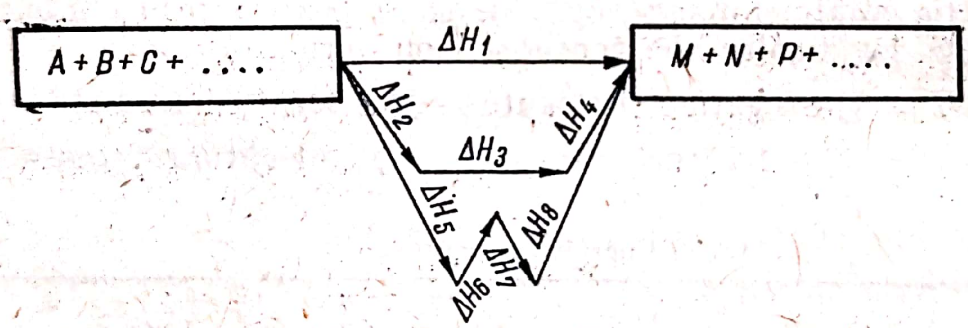


Fig. 6.1. Reprezentarea grafică a legii lui Hess.

Exemplu: arderea C pe două căi:

— direct $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} + \Delta H_1$

— în două etape: $C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)} + \Delta H_2$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{22(g)} + \Delta H_3$$

Conform legii lui Hess:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad (6.7)$$

Scanned with OKEN Scanner

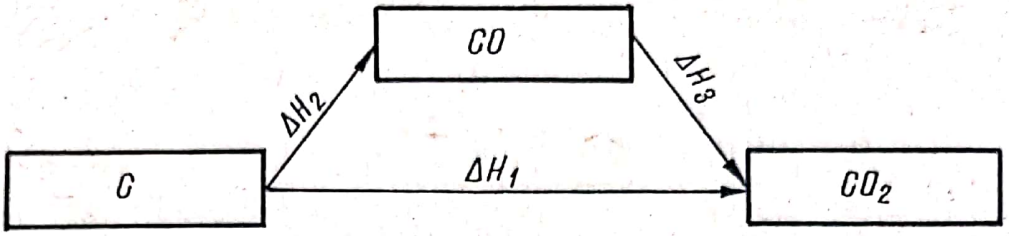


Fig. 6.2. Reprezentarea grafică a legii lui Hess în cazul arderii C.

b. *Legea Lavoisier-Laplace.*

La descompunerea unei combinații în elementele componente, se absoarbe sau se degajă aceeași cantitate de căldură care se degajă sau se absoarbe la formarea aceleeași combinații din elementele componente.

Prin inversarea unei ecuații termochimice de descompunere, rezultă ecuația termochimică de formare.

Cu ajutorul celor două legi și cunoscînd căldurile de formare, se poate calcula efectul termic al oricărui proces chimic.

Considerînd procesul:

$$aA + bB + cC + ... \longrightarrow mM + nN + pP + ... + \Delta H$$

unde:

A, B, C, ... reactanți;
M, N, P, ... produși de reacție;
ΔH_A, ΔH_B, ... — căldura de formare a reactanților;
ΔH_M, ΔH_N, ... — căldură de formare a produșilor de reacție.

Atunci conform relației (6.1):

$$\Delta H = [m\Delta H_M + n\Delta H_N + ...] - [a\Delta H_A + b\Delta H_B + ...] \qquad (6.8)$$

Entropia și energia liberă.

Sensul de desfășurare al reacțiilor chimice, spontaneitatea se poate exprima cu ajutorul unei alte mărimi termodinamice, numite *entropie* (S).

Entropia este o proprietate a materiei, ce măsoară gradul de dezordine al unui sistem.

În cazul unui sistem ce absoarbe căldură (Q) la o temperatură (T) entropia este:

$$\Delta S \geqslant \frac{Q}{T} \qquad (6.9)$$

Pentru sistemele ce reacționează chimic, entropia ține seama de gradul de dezordine la un moment dat, și se exprimă prin relația:

$$S = \frac{R}{N} \ln P = k \ln P \qquad (6.10)$$

Scanned with OKEN Scanner

nude: R este constanta universală a gazelor;
N — numărul lui Avogadro;
P — numărul de moduri echivalente în care se poate produce o aranjare a sistemului.

Entropia unui sistem este cu atît mai mare cu cît starea de dezordine a sistemului este mai mare și temperatura sistemului este mai mare.

Entropia crește cu masa moleculară, crește la dizolvarea solidelor în lichide, la vaporizarea unei substanțe, crește pe măsura creșterii complexității compoziției substanțelor.

Într-o reacție chimică, variația entropiei este dată de relația:

$$\Delta S = \sum n_p S_p^\circ - \sum n_r S_r^\circ \qquad (6.11)$$

n_p, n_r — număr moli produși și reactanți;
S_p°, S_r° — entropia standard a produșilor și reactanților.

Tabelul 6.3

Entropii în stare standard

Substanța	S° cal/mol·grad	Substanța	S° cal/mol·grad
$H_{2(g)}$	31,21	$CO_{2(g)}$	51,06
$N_{2(g)}$	45,77	$Al_2O_{3(s)}$	12,19
$O_{2(g)}$	49	$CaCO_{3(s)}$	22,2
$O_{3(g)}$	56,8	CaO	9,5
$I_{2(g)}$	62,28	$HBr_{(g)}$	
$I_{2(s)}$	27,9	$HCl_{(g)}$	47,44
$Br_{2(l)}$	36,4	$HI_{(g)}$	44,62
$Br_{2(g)}$	58,64	$NH_{3(g)}$	49,31
$Cl_{2(g)}$	53,29	$H_2O_{(l)}$	46,01
$S_{(s)}$	7,62	$H_2O_{(g)}$	16,72
$CO_{(g)}$	47,3		45,11

Avînd în vedere că sistemele fizice și chimice tind să treacă într-o stare cu energie minimă, stare ce corespunde unei dezordini maxime, sensul de desfășurare al reacțiilor chimice se poate exprima și cu ajutorul unei mărimi, numită *entalpie liberă* (G).

Variția entalpiei libere ce însoțește o reacție chimică la presiune și temperatură constantă este:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6.12)$$

și *reprezintă corelarea între tendința sistemelor spre un minim energetic* (ΔH) *și un maxim de dezordine* (ΔS).

Entalpia liberă a unui sistem la un moment dat, este:

$$G = H - T \cdot S \qquad (6.13)$$

unde: H este entalpia reacției;
S — entropia;
T — temperatura în °K.

Variația entalpiei libere într-o reacție chimică se poate calcula cu relația:

$$\Delta G = \Sigma n_p G_p - \Delta n_r G_r \qquad (6.14)$$

unde n_r, n_p este numărul de moli reactanți și produși;
G_r, G_p — entalpii libere standard G^0 ale reactanților și produșilor.

Calculul valorii ΔG, dă indicație asupra sensului de desfășurare al unei reacții.

Astfel o reacție chimică decurge spontan, cînd

$G_p < G_r$; pentru ca ΔG să fie minim.

Tabelul **6.4**

Entalpie liberă (G°_f)

Substanța	G°_f, cal/mol	Substanță	G°_f, cal/mol
$CaCO_{3(s)}$	−270	$NH_{3(g)}$	−4
$CaO_{(s)}$	−144	$SO_{2(g)}$	−71,7
$CO_{(g)}$	−40,7	$SO_{3(g)}$	−88,5
$CO_{2(g)}$	−94,2	$O_{2(g)}$	0
$HBr_{(g)}$	−12,7	$O_{3(g)}$	39
$HCl_{(g)}$	−22,7	$NO_{(g)}$	20,72
$HI_{(g)}$	0,3	$N_2O_{4(g)}$	23,49
$I_{2(s)}$	0	$C_2H_{6(g)}$	− 7,9
$I_{2(g)}$	4,6,3	$C_3H_{8(g)}$	− 5,6
$CH_{4(g)}$	−12,14	$C_6H_{6(1)}$	29,8
$C_2H_{2(g)}$	50	$C_6H_{6(g)}$	30,99
$C_2H_{4(g)}$	16,3		

Dacă $G_p = G_r$, $\Delta G = 0$, iar sistemul este în echilibru. Indicații asupra sensului de desfășurare al reacției se obțin și din valorile ΔH și ΔS.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, dacă:

$\Delta H < 0$ și $\Delta S > 0$, reacția este spontană
$\Delta H > 0$ și $\Delta S < 0$, reacția nu este spontană
$\Delta H > 0$ și $\Delta S > 0$, } reacțiile sînt spontane numai între anumite
$\Delta H < 0$ și $\Delta S < 0$ } intervale de temperatură, de aceea pentru aceste cazuri, se calculează ΔG.

6.2. Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Să se calculeze căldura de formare ΔH a H_2S, pornind de la reacția:

$$H_2S_{(g)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} + SO_{2(g)} - 123{,}9 \text{ kcal}$$

cunoscînd valorile căldurilor de formare standard ale produșilor de reacție:

$H_2O_{(g)}$ $\quad \Delta H^0_{298} = -57{,}18$ kcal/mol

$SO_{2(g)}$ $\quad \Delta H^0_{298} = -70{,}92$ kcal/mol

Rezolvare.

Se aplică formula (6.1) sau (6.8)

$$-123{,}9 = (-57{,}8 - 70{,}92) - \Delta H^0_{298}\ H_2S$$

$$\Delta H^0_{298} = 123{,}9 - 128{,}72 = -4{,}82 \text{ kcal/mol}$$

Exemplul 2.

Să se calculeze puterea calorică (kcal/m^3) a metanului, cunoscînd căldurile de formare ale următoarelor combinații:

CO_2 $\quad \Delta H^0_{298} = -94{,}05$ kcal/mol

H_2O $\quad \Delta H^0_{298} = -57{,}8$ kcal/mol

CH_4 $\quad \Delta H^0_{298} = -17{,}89$ kcal/mol

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare:

$$CH_{4(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + \Delta H$$

Se aplică formula (6.8)

$$\Delta H = (-94{,}05 - 2 \times 57{,}8) - (-17{,}89)$$

$$\Delta H = -191{,}85 \text{ kcal/mol}$$

$$P_{cal} = 191{,}85 \cdot \frac{1\,000}{22{,}4} \simeq 8\,600 \text{ kcal/m}^3$$

Exemplul 3.

Se cere efectul termic al reacției:

$$Fe_2O_{3(s)} + 3SO_{3(g)} \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + \Delta H$$

cunoscînd căldurile de formare standard ale substanțelor:

$Fe_2O_{3(s)}$	$\Delta H^0_{298} = -198{,}5$ kcal/mol
$SO_{3(g)}$	$\Delta H^0_{298} = -94{,}47$ kcal/mol
$Fe_2(SO_4)_3$	$\Delta H^0_{298} = -653{,}2$ kcal/mol

Rezolvare.

Se aplică formula (6.8)

$$\Delta H = (-653{,}2) - (-198{,}5 - 3 \cdot 94{,}47)$$

$$\Delta H = -164{,}29 \text{ kcal}$$

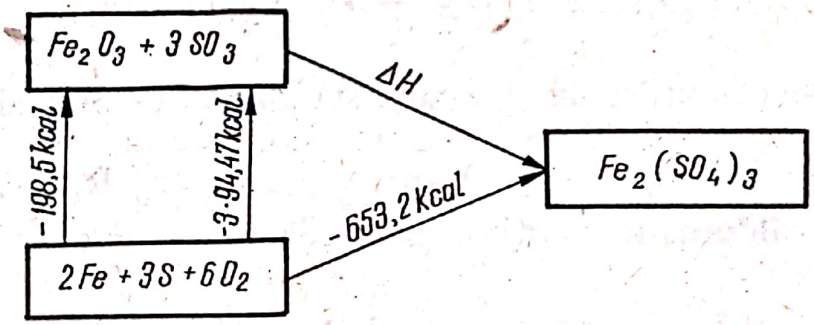


Fig. 6.3. Rezolvarea grafică a exemplului 3.

Exemplul 4.

Să se reprezinte sub formă de diagramă variația entalpiei în reacție de adiție a hidrogenului la acetilenă, cu formare de etenă și apoi de etan

$$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$$

$\Delta H^0_{298} C_2H_2 = 54{,}19$ kcal/mol

$\Delta H^0_{298} C_2H_4 = 12{,}5$ kcal/mol

$\Delta H^0_{298} C_2H_6 = -20{,}24$ kcal/mol

Scanned with OKEN Scanner

6.3. Exerciţii propuse

1. Să se determine căldura de reacţie a procesului

$$2\,Mg_{(s)} + SiO_{2(s)} \longrightarrow 2MgO_{(s)} + Si_{(s)}$$

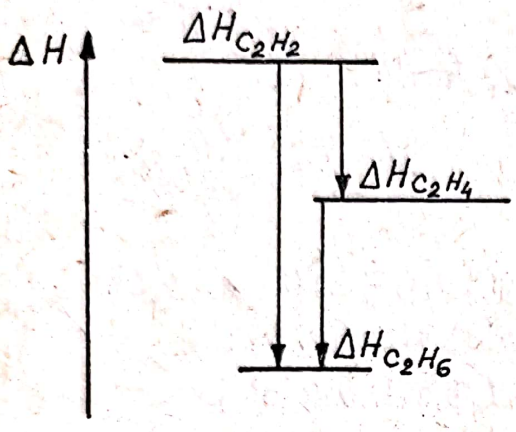


Fig. 6.4. Rezolvarea grafică a exemplului 4.

cunoscînd valorile căldurilor de formare standard:

SiO_2 $\quad \Delta H^0_{298} = -203{,}34$ kcal/mol

MgO $\quad \Delta H^0_{298} = -146{,}1$ kcal/mol

R. $-88{,}86$ kcal

2. La reacţia dintre cantităţi moleculare de K_2O şi SO_2 se degajă 110,58 kcal. Cunoscînd:

K_2O $\quad \Delta H^0_{298} = -86{,}2$ kcal/mol

K_2SO_3 $\quad \Delta H^0_{298} = -267{,}7$ kcal/mol

să se calculeze căldura de formare standard a SO_2.

R. $-70{,}92$ kcal/mol

3. Să se calculeze căldura de reacţie a procesului:

$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)}$$

utilizînd valorile căldurilor de formare standard ale SO_2 şi SO_3 din tabelul 6.1.*

R. $-23{,}55$ kcal

4. Se cere căldura de reacţie a procesului:

$$H_2S_{(g)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} + SO_{2(g)}$$

Utilizînd valorile căldurilor de formare standard ale reactanţilor şi produşilor de reacţie din tabelul 6.1.

R. $-123{,}90$ kcal

---

* În exerciţiile propuse, se vor folosi ca date enunţiative căldurile de formare standard: ΔH^0_{298}, din tabelul 6.1, de aceea nu se vor menţiona în text, decît cele nemenţionate în tabel.

5. Să se calculeze căldura de formare standard a $CaCO_3$, știind că în procesul:

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

se absorb 43,75 kcal/mol $CaCO_3$. (ΔH^0_{298} pentru CaO = —151,7 kcal/mol)

R. —289,5 kcal/mol

6. Să se calculeze căldura de formare standard a benzenului, pe baza ecuației:

$$C_6H_{6(g)} + 15/2O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} - 789{,}06 \text{ kcal.}$$

R. 19,8 kcal/mol

7. Cunoscînd căldura de ardere a C_2H_4 (—337,23 kcal/mol) și căldurile de formare standard ale CO_2 și $H_2O_{(l)}$ (vezi tabelul 6.1), să se determine căldura de formare standard a etilenei.

R. 12,49 kcal/mol.

8. Să se determine căldura de ardere a etanului (ΔH^0_{298} = — — 20,24 kcal/mol) cunoscînd căldurile de formare standard ale produselor de ardere: CO_2 și $H_2O_{(l)}$.

R. —372,82 kcal

9. Să se calculeze căldura de oxidare a Cu_2O la CuO cunoscînd căldurile de formare standard:

Cu_2O $\quad \Delta H^0_{298} = -42{,}5$ kcal/mol

CuO $\quad \Delta H^0_{298} = -38{,}5$ kcal/mol

R. —34,5 kcal

10. Să se calculeze căldura de formare standard a CH_4, cunoscînd că la arderea a 1 mol CH_4 se degajă 212,8 kcal

R. —17,89 kcal

11. La arderea a 1 atom-g diamant la CO_2, se degajă 94,5 kcal. La formarea a 1 mol CO din grafit se degajă 26,42 kcal. La arderea CO la CO_2 se degajă 67,63 kcal/mol. Să se arate care din cele două forme alotropice ale C este mai stabilă: diamantul sau grafitul?

R. grafitul

12. Se dă reacția:

$$2\ Al_{(s)} + MoO_{3(s)} \longrightarrow Mo_{(s)} + Al_2O_{3(s)}$$

Scanned with OKEN Scanner

și se cere să se calculeze efectul termic cunoscînd:

MoO_3 $\quad \Delta H^0_{298} = -176{,}5$ kcal/mol

Al_2O_3 $\quad \Delta H^0_{298} = -380$ kcal/mol

R. —203,5 kcal

13. Să se calculeze căldura de ardere a SiH_4 ($\Delta H^0_{298} = -8{,}7$ kcal/mol) dacă produsele de ardere sînt SiO_2 și $H_2O_{(l)}$

R. —348,78 kcal

14. Cunorcînd valorile căldurilor de formare standard pentru:

FeO $\quad \Delta H^0_{298} = -63{,}7$ kcal/mol

Fe_2O_3 $\quad \Delta H^0_{298} = -198{,}5$ kcal/mol

să se calculeze efectul termic al reacției de oxidare de la FeO la Fe_2O_3.

R. —71,1 kcal

15. Se cere căldura de ardere a Sb_2S_3 cunoscînd:

Sb_2S_3 $\quad \Delta H^0_{298} = -35{,}7$ kcal/mol

Sb_2O_3 $\quad \Delta H^0_{298} = -165{,}4$ kcal/mol

SO_2 $\quad \Delta H^0_{298} = -70{,}92$ kcal/mol

R. —342 kcal

16. Să se calculeze căldura degajată la arderea a 2 kmoli NH_3, conform reacției.

$$NH_{3(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

Căldurile de formare sînt:

NH_3 $\quad \Delta H^0_{298} = -11{,}04$ kcal/mol

NO $\quad \Delta H^0_{298} = 21{,}6$ kcal/mol

$H_2O_{(g)}$ (tabelul 6.1)

17. Să se calcleze efectul termic al reacțiilor următoare, și să se menționeze dacă procesele sînt exoterme sau endoterme:

a) $Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} = 2Fe_{(s)} + 3CO_{2(g)}$

b) $Fe_3O_{4(s)} + 4CO_{(g)} = 3Fe_{(s)} + 4CO_{2(g)}$

c) $Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} = 3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)}$

d) $FeO_{(s)} + C_{(s)} = Fe_{(s)} + CO_{(g)}$

R. —7,7 kcal; —3,62 kcal; +35,7 kcal; +34,3 kcal.

Scanned with OKEN Scanner

18. Se cere căldura de formare standard a acetilenei, pornind de la ecuația:

$$C_2H_{2(g)} + \frac{5}{2} O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} - 310{,}7 \text{ kcal}$$

R. 54,20 kcal

19. Cunoscînd valoarea căldurii de formare a Al_2O_3 de —380 kcal/mol și că în reacția:

$$2Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} = 2Fe_{(s)}$$

pentru fiecare 53,2 g Fe_2O_3 care se reduc, se degajă 60,5 kcal, să se determine căldura de formare standard a Fe_2O_3.

R. —198,5 kcal

20. Care sînt condițiile de spontaneitate a unei reacții?

21. Care este variația entropiei la dizolvarea în apă a unei substanțe solide? Dar la vaporizare?

22. Să se calculeze efectul termic al reacției de reducere aluminotermică a Fe_2O_3, ($\Delta H_{298^\circ Al_2O_3} = -380$ kcal/mol, $\Delta H_{298^\circ Fe_2O_3} \simeq -200$ kcal/mol).

23. Cum variază entropia la hidracizii gazoși ai elementelor grupei a VII-a? dar la halogenii? dar la $I_{2(s)}$ față de $I_{2(g)}$?

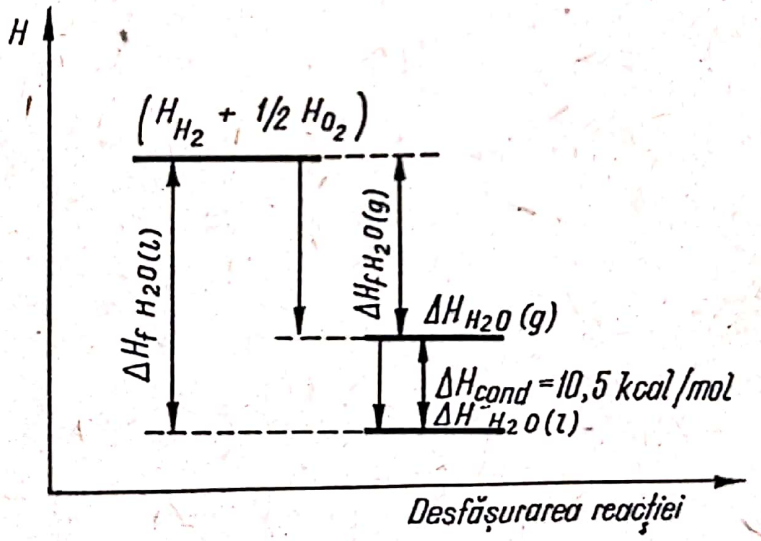


Fig. 6.5. Rezolvarea grafică a exercițiului 24.

24. Reprezentați sub formă de diagramă variația entalpiei în reacția de formare a apei ($\Delta H_{298^\circ H_2O(g)} = -57{,}8$ kcal/mol;

$$\Delta H_{298^\circ H_2O(l)} = -68{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

R. fig. 6.5.

Scanned with OKEN Scanner

25. Folosind variația energiilor de legătură din tabelul 6.2. să se calculeze variația entalpiei de reacție în:

a) sinteza HI din elemente;
b) hidrogenarea etenei;
c) disocierea apei în atomii componenți;
d) arderea carbonului.

26. Să se calculeze variația de entropie indicînd spontaneitatea în reacțiile:

a) descompunerea termică a carbonatului de calciu;
b) sinteza apei din elemente;
c) sinteza HCl din elemente.

27. Să se calculeze variația energiei (entalpiei) libere, exprimînd spontaneitatea în reacțiile:

a) hidrogenarea acetilenei ($T = 473$ K);
b) descompunerea apei oxigenate ($T = 298$ K).

28. Folosind datele din tabele, pentru ΔH, ΔS, ΔG, să se aprecieze spontaneitatea reacțiilor de ardere a carbonului și sulfului.

29. Să se calculeze căldura eliberată la prepararea a 1 m^3 C_2H_2 (c.n.) din carbid și apă.

R. 2 575 kcal

30. Să se determine căldura de combustie a metanului, etenei și acetilenei, știind că produșii de reacție sînt: CO_2 și H_2O.

Scanned with OKEN Scanner

7. Viteza reacţiilor chimice. Echilibre chimice

7.1. Viteza reacţiilor chimice

7.1.1. *Consideraţii teoretice*

Reacţiile chimice sînt fenomene ce se desfăşoară în timp, deci se caracterizează prin viteză. Reprezentarea prin ecuaţii chimice a reacţiilor indică raportul stoechiometric de participare al reactanţilor la formarea produşilor, dar nu indică *viteza*, mecanismul reacţiei, etapele intermediare, factorii ce influenţează. De această latură a desfăşurării reacţiilor chimice, se ocupă CINETICA CHIMICĂ.

Producerea unei reacţii chimice implică ruperea unor legături între particulele reactanţilor şi formarea unor noi legături în cadrul produşilor, de aceea trebuiesc luate în considerare: reactivitatea substanţelor, structura moleculelor, energia legăturilor chimice, starea de agregare şi alţi factori ce determină mecanismul şi viteza de reacţie.

Conform teoreiei molecular-cinetice, redistribuirea legăturilor chimice în cadrul unei reacţii este rezultatul ciocnirilor eficace dintre acele particule de reactanţi ce posedă o energie (E) ce depăşeşte valoarea minimă energetică numită *energie de activare* (E_a), precum şi o orientare favorabilă a legăturilor.

Particolele ce posedă o energie $E > E_a$ se numesc *particole* (*molecule*) *activate*.

Ciocnirile dintre particole activate conduc la o asociaţie instabilă, (complex activat) *bogată în energie*, cu un timp de existenţă redus. Starea energetică E^* a complexului activat (fig. 7.1.) atît pentru reacţiile exoterme şi endoterme, este starea cea mai bogată în energie a sistemului.

$$E_a = E^* - E$$

Desfăşurarea în timp a unei reacţii implică modificarea concentraţiei reactanţilor. Determinînd prin metode potrivite concentraţia unui

reactant sau produs în diferite momente ale reacției se poate calcula variația concentrației acestora în unitate de timp.

Mărimea — caracteristică a cineticii chimice — *ce indică variația concentrației reactanților sau produșilor în unitatea de timp, se numește viteză de reacție* (v).

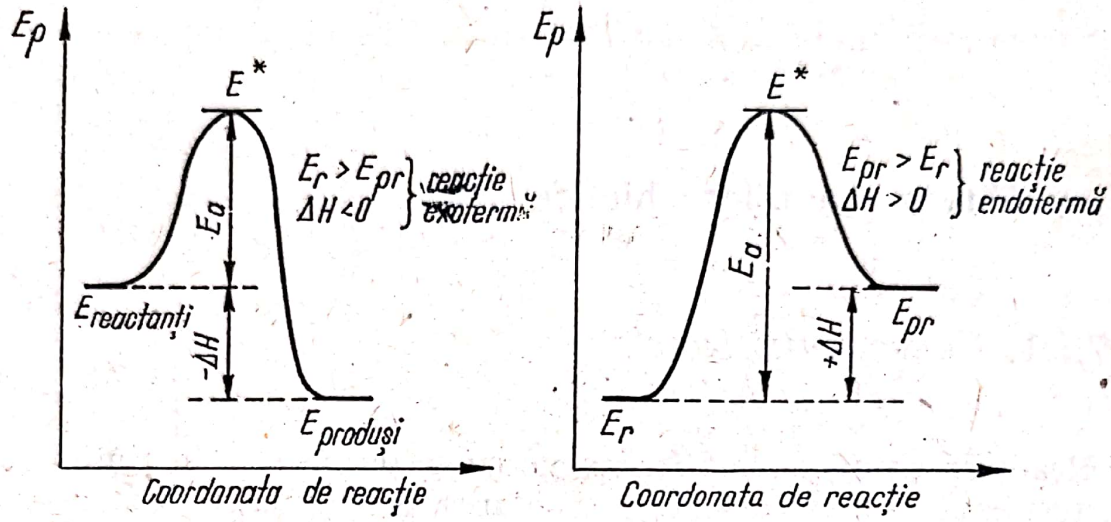


Fig. 7.1. Variația energiei potențiale în reacțiile chimice exoterme și endoterme.

Fie reacția:

$$\underset{\text{Reactanți}}{R} \longrightarrow \underset{\text{produși}}{P}$$

viteza de reacție este:

$$v = -\frac{dc_R}{dt} = +\frac{dc_P}{dt} \qquad (7.1)$$

Orice variație a concentrației, Δc, se raportează la unitate de volum (V):

$$\Delta c = \frac{\Delta n}{V}$$

$$[v] = \frac{\text{mol}}{1 \cdot \text{s}} = \text{mol.}1^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Variația finită a concentrației reactanților sau produșilor Δc într-un interval de timp Δt, definește viteza medie a reacției ($\bar{v}$).

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad (7.2)$$

Viteza momentană cît și medie se pot determina și prin metoda grafică, trasînd într-un sistem de axe de coordonate concentrația molară a

Scanned with OKEN Scanner

unuia din participanți la diferite momente, ale reacției (fig. 7.3) conform tabelului:

Nr. moli	n_1	n_2	n_3	n_4
timp	t_1	t_2	t_3	t_4

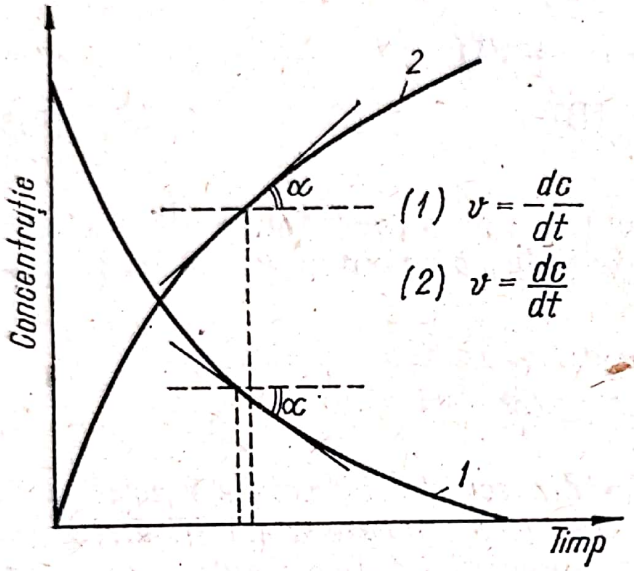


Fig. 7.2. Scăderea concentrației reactanților (1), și creșterea concentrației produșilor (2) în funcție de timp.

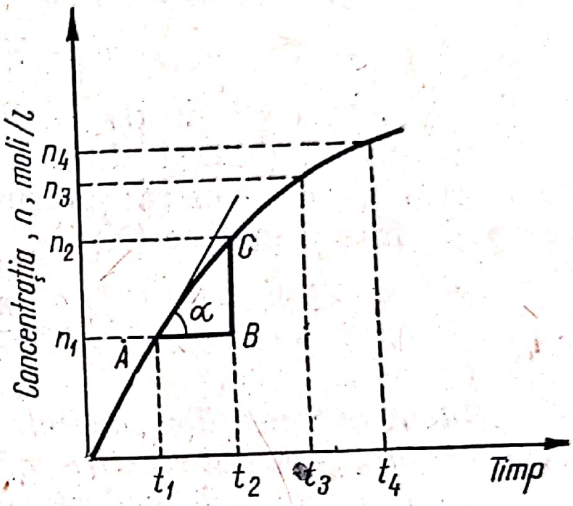


Fig. 7.3. Variația concentrației unuia din produși (mobil/l) la diferite intervale de timp.

$n_2 - n_1$ = variația concentrației uneia dintre substanțele participante în intervalul de timp $t_2 - t_1 = \Delta t$

$$\text{În } \triangle ABC,\ \operatorname{tg}\alpha = \frac{\overline{BC}}{\overline{AB}} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

Deci:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \bar{v}$$

Cînd $\Delta t \longrightarrow 0$, $\bar{v} \longrightarrow v$

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad (7.3)$$

Coarda AC devine tangentă la curbă în punctul considerat și reprezintă viteza momentană, deci: viteza de reacție v este derivata concentrației în raport cu timpul.

Viteza reacțiilor chimice este o mărime ce scade în timp și depinde de mai mulți factori: proprietățile substanțelor reactante (compoziție, structură, energie de legătură, reactivitate etc.), de concentrația lor, de condițiile externe (presiune, temperatură etc.) precum și de prezența catalizatorilor.

La temperatură constantă, *viteza de reacție este direct proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților, ridicate la puteri egale cu coeficienții stoechiometrici din ecuația reacției.*

În reacția generală:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \tag{7.4}$$

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b \tag{7.5}$$

[ ] reprezintă concentrații molare.

În ecuația (7.5), în locul concentrațiilor se pot folosi alte mărimi proporționale cu acestea: (presiuni parțiale (p_i) pentru reactanți în fază gazoasă, fracții molare (X_i).

$$p_i = \frac{n}{V} RT = c_i RT \tag{7.6}$$

Suma exponenților concentrațiilor din ecuația vitezei de reacție, definește ordinul global al reacției, mărime în raport cu care se clasifică reacțiile chimice, din punct de vedere cinetic (molecularitatea reacției nu întotdeauna erte egală cu ordinul global al reacției, egalitatea apare numai în cazul reacțiilor simple).

Dacă în (7.4):

$a = 1$, $b = 0$, reacția este de ordinul I
$a = 1$, $b = 1$, reacția este de ordinul II
$a = 2$, $b = 1$, reacția este de ordinul III

În reacțiile de ordinul I:

$$A \longrightarrow P$$

viteza de reacție este:

$$v = k_1 \cdot [A] = -\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c \tag{7.7}$$

în care:

c este concentrația la timpul t;
k — constanta de viteză sau viteză specifică, reprezintă viteza reacției atunci cîn [A] = 1 mol/l și are dimensiunea timp^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

Folosind notația: c_0 = concentrația la timpul $t = 0$, după separarea variabilelor, se integrează (7.7). rezultă:

$$\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_1 t \tag{7.8}$$

sau:

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 t} \tag{7.9}$$

de unde:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{c_0}{c} \tag{7.10}$$

Viteza de reacție se mai poate exprima și prin timpul de înjumătățire $\tau_{1/2}$, ce reprezintă timpul necesar pentru a reacționa 1/2 din cantitatea inițială.

În reacțiile de ordinul I, $\tau_{1/2}$ este independent de concentrația inițială.

$$\tau_{1/2} = \frac{2{,}303}{2} \log 2 \frac{0{,}693}{k} \tag{7.11}$$

În reacțiile de ordinul II:

$$A + B \longrightarrow P + R$$

$$v = k \cdot [A][B]$$

dar $[A] = [B] = c$
atunci:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \tag{7.12}$$

Prin integrare după gruparea termenilor

$$-\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt$$

de unde:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \tag{7.13}$$

Scanned with OKEN Scanner

iar

$$c = \frac{c_0}{1 + ktc_0} \tag{7.14}$$

Cînd concentrațiile inițiale ale substanțelor A și B sînt a și b moli/l ($a \neq b$) atunci la timpul t, concentrațiile reactanților sînt $a-x$ și respectiv $b-x$ moli/l ,iar (7.12) devine

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \tag{7.15}$$

După integrare se obține:

$$\lg \frac{a - x}{b - x} = \frac{a - b}{2{,}303} k \cdot t \log \frac{a}{b}$$

iar:

$$k = \frac{2{,}303}{t(b - a)} \log \frac{a(b - x)}{b(a - x)} \tag{7.16}$$

k la reacția de ordinul II are dimensiunile: conc.$^{-1}$ · timp^{-1}.

Dacă a și b sînt cunoscute, se determină experimental x la diferite temperaturi și se calculează k.

La reacțiile de ordinul II:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0} = \frac{1}{k \cdot a} \tag{7.17}$$

Reacțiile de ordin superior sunt mai puțin frecvente, de aceea nu se vor trata aici.

În tabelul 7.1 se exemplifică reacții de ordinul I, II și III.

Viteza de reacție crește cu creșterea temperaturii deci și a energiei cinetice a particulelor reactanților. O creștere cu 10°C a temperaturii determină o mărire a vitezei de reacție de 1,5—4 ori.

Numărul care arată de cîte ori crește viteza de reacție la creșterea cu 10° a temperaturii se numește *coeficient Van't Hoff* (γ).

Notînd cu:

k_{t_1} — constanta de viteză la temperatura t_1
k_{t_2} — constanta de viteză la temperatura t_2

$$n = \frac{t_2 - t_1}{10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.1

Exemple de reacții de ordinul I, II, III.

Ordinul reacției	Tipul reacției	Reacția chimică	Viteza de reacție
I	$aA \rightarrow$ Produși $a = 1$	$I_2 \rightleftarrows 2I$ $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ $CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + CH_3OH$ $^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + e^-$	$v = k \cdot [I_2]$ $v = k[N_2O_5]$ $v = k\,[CH_3COOCH_3]$ $v = k\,[^{14}_{6}C]$
II	$aA + bB \rightarrow$ Produși $a = 1;\ b = 1$	$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr$ $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + NaCH_3OH$ $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	$v = k\,[H_2]\,[Br_2]$ $v = k[CH_3COOC_2H_5]\,[NaOH]$ $v = k\,[C_2H_4]\,[H_2]$
III	$aA + bB + cC \rightarrow$ Produși $a = 1;\ b = 1;\ c = 1$ sau: $aA + bB \rightarrow$ Produși $a = 2;\ b = 1$	$2NO + O_2 \rightarrow NO_2$	$v = k\,[NO_2]^2[O_2]$

atunci:

$$\gamma^n = \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} \qquad (7.18)$$

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție este exprimată mult mai exact în ecuația lui S. Arrhemius:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \qquad (7.19)$$

unde: k este constanta de viteză;

A — constantă caracteristică pentru fiecare reacție numită *factor de frecvență*, și este o măsură a frecvenței ciocnirilor eficace;

R — constanta universală a gazelor perfecte;

T — temperatura absolută;

e — baza logaritmilor naturali

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația lui Arrhenius se exprimă în formă logaritmică

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{7.20}$$

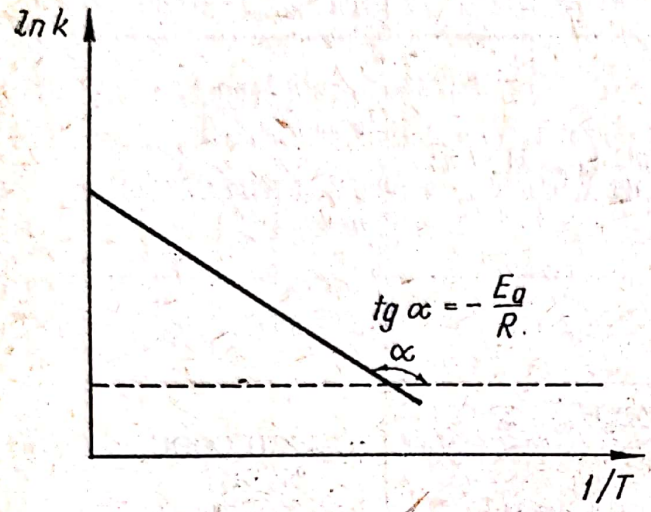


Fig. 7.4. Reprezentarea grafică a relației: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$

sau

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2{,}303\ R} \cdot \frac{1}{T} \tag{7.21}$$

Din reprezentarea grafică a $\ln k$ în funcție de $1/T$ (fig. 7.4) se obține o dreaptă, (ecuația generală a dreptei $y = a - bx$ unde: $y = \ln \cdot k$, $x = 1/T$, $b = -\frac{Ea}{R}$) cu panta:

$$\text{tg} = -\frac{E_a}{R} \tag{7.22}$$

Determinînd pe cale grafică panta dreptei, tg α, se poate calcula energia de activare E_a.

$$E_a = -R\ \text{tg}\ \alpha \tag{7.23}$$

O altă metodă de determinare a energiei de activare se bazează pe cunoașterea constantelor de viteză k_1 la temperatura t_1 și k_2 la temperatura t_2, care se introduc în expresia (7.20) obținîndu-se două ecuații, care apoi prin scădere membru cu membru, conduce la expresia:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{7.24}$$

de unde:

$$E_a = -R \ln \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) = R \ln \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\right) \tag{7.25}$$

sau:

$$E_a = 2{,}303\ R \lg \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{(T_1 T_2}{T_2 - T_1}\right) \tag{7.26}$$

Scanned with OKEN Scanner

7.1.2. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

1. În reacția:

$$2A + B \longrightarrow A_2B$$

se cunosc concentrațiile inițiale ale reactanților:

$$[A] = 0{,}6 \text{ mol/l}, \quad [B] = 0{,}45 \text{ mol/l}, \quad k = 0{,}5.$$

Să se arate cum variază viteza de reacție după un interval de timp cînd substanța A are o concentrație de 0,3 moli.

Rezolvare

— Conform reacției, expresia vitezei de reacție este:

$$v = k \cdot [A]^2 [B]$$

— Viteza inițială v_1 conform datelor problemei este:

$$v_1 = 0{,}5 \cdot 0{,}6^2 \cdot 0{,}3 = 0{,}054.$$

— Viteza v_2 la momentul t, cînd au reacționat:

$$0{,}6 - 0{,}3 = 0{,}3 \text{ mol/l substanță A.}$$

0,3 mol/l A reacționează cu 0,15 mol substanță B și deci au rămas $0{,}45 - 0{,}15 = 0{,}3$ mol substanță B.

$$v_2 = 0{,}5 \cdot 0{,}3^2 \cdot 0{,}3 = 0{,}0135$$

— Se compară vitezele v_1 și v_2:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{0{,}0540}{0{,}013} = 4 \text{ ori}$$

— Deci viteza s-a micșorat de 4 ori.

Exemplul 2.

Să se arate cum variază viteza reacției:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

dacă se micșorează volumul amestecului de 4 ori

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se notează: $[N_2] = a$

$[H_2] = b$

— Viteza de reacție este:

$$v_1 = k \cdot ab^3$$

— micșorînd volumul amestecului de 4 ori, concentrațiile substanțelor se vor mări de 4 ori, adică:

$$[N_2] = 4a \qquad [H_2] = 4b$$

— Viteza de reacție devine:

$$v_2 = k \cdot 4a(4b)^3 = 4a \cdot 64b^3 = 256\ ab^3$$

— Comparînd v_1 cu v_2:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{ab^3}{256\ ab^3} = \frac{1}{256}$$

— Deci viteza de reacție crește de 256 de ori.

Exemplul 3

Să se calculeze constanta de dezintegrare (h^{-1}) și intervalul de timp, după care radonul cu $\tau_{1/2} = 3{,}85$ zile se descompune în proporție de 65%.

Rezolvare

— Se calculează k, folosind relația:

$$\sigma_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}; \qquad k = \frac{0{,}693}{3{,}85 \times 24} = 7{,}5 \cdot 10^{-3} h^{-1}$$

Se calculează intervalul de timp în care substanța se descompune în proporție de 65 %.

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot t$$

Trecînd la logaritmi zecimali se calculează t:

$$t = \frac{2{,}303}{k} \cdot \log \frac{c_0}{c}$$

$$t = \frac{2{,}303}{7{,}5 \cdot 10^{-3}} \cdot \log \frac{100}{35} = 139{,}6 \quad h = 5{,}8 \text{ zile}$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 4.

1 mol de substanță A și 2 moli substanță B ($V = 1$ l), sînt puși să reacționeze după ecuația:

$$A + B \longrightarrow C$$

După un timp de 1h, concentrația substanței A a scăzut la 0,4 mol/l. Admițînd că reacția este omogenă și de ordinul II, să se calculeze:

a) k;

b) cantitatea de substanță A ce reacționează în 3 h.

Rezolvare

— Se calculează k din formula:

$$k = \frac{1}{t} \frac{2{,}303}{b-a} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

unde:

$$t = 3600 \text{ s}; \qquad b = 2 \text{ mol};$$

$$a = 1 \text{ mol}; \qquad x = 0{,}6 \text{ mol};$$

$$k = \frac{1}{3600} \cdot \frac{2{,}303}{2-1} \log \frac{1(2-0{,}6)}{2(1-0{,}6)} = \frac{1}{3600} \cdot 2{,}303 \cdot \log \frac{1{,}4}{0{,}8} =$$

$$= 0{,}000155 = 1{,}55 \cdot 10^{-4} \text{ lmol}^{1} \text{ s}^{-1}$$

— Se calculează x = cantitatea de substanță A reacționată după $t = 3$h, folosind relația:

$$k \cdot t = \frac{2{,}303}{b-a} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

$$1{,}55 \cdot 10^{-4} = \frac{1}{3600 \cdot 3} \cdot \frac{2{,}303}{2-1} \log \frac{1(2-x)}{2(1-x)}$$

$$0{,}726 = \log \frac{2-x}{2(1-x)}$$

$$\frac{2-x}{2(1-x)} = 5{,}32$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde:

$$2 - x = 5{,}32\ (2 - 2x)$$

și $x = 0{,}9$ moli/l

Exemplul 5.

Să se calculeze constanta de viteză la temperatura de 1273K a reacției:

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

dacă $E_a = 50$kcal/mol, iar $k = 0{,}98$ l/mol · s la $T_1 = 1168$K

Rezolvare

Se calculează factorul de frecvență A, înlocuind în forma logaritmică a ecuației lui S. Arrhenius, valorile:

$$E_a = 50\,000 \text{ cal/mol};\ R = 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad};\ T = 1168\text{K}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln A = \ln 0{,}98 + \frac{50\,000}{21\,168} = 2{,}303 \lg 9{,}8 \cdot 10^{-1} + 21{,}4 =$$

$$= \ln A = 2{,}303(-1 + 0{,}99123) + 21{,}4 = 21{,}38$$

Se introduce valoarea obținută pentru ln A în expresia constantei de viteză.

$$\ln k = \ln A - \frac{50\,000}{1273.2}$$

$$2{,}303 \log k = 21{,}38 - 19{,}64 = 1{,}74$$

$$\log k = \frac{1{,}74}{2{,}303} = 0{,}755$$

$$k = 5{,}69$$

Scanned with OKEN Scanner

7.1.3. *Exerciţii propuse*

1. Să se scrie expresiile vitezelor pentru următoarele reacţii, indicînd şi ordinul global.

a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

b) $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

c) $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$

d) $Cl_2 + HCOOH \longrightarrow CO_2 + 2HCl$

e) $CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$

2. Să se reprezinte grafic variaţia concentraţiei esterului $CH_3COOC_2H_5$ în reacţia de hidroliză, în funcţie de timp, folosind datele din tabel:

t min.	0	30	60	90	120
c mol/l	0,3	0,2	0,12	0,08	0,05

Să se calculeze panta dreptei la timpul t=90 min.

3. Care este ordinul reacţiei de forma:

$$A \longrightarrow B$$

dacă la creşterea de două ori a concentraţiei, viteza de reacţie creşte de 8 ori.

R. 3

4. Reacţia de ordinul II:

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

are constanta de viteză $k = 0{,}66 \cdot 10^{-4}\ l \cdot mol^{-1}s^{-1}$. Concentraţia iniţială N_2O fiind de 1/2 mol/l să se calculeze:

a) $\sigma_{1/2}$;

b) timpul necesar pentru descompunerea a 80% din substanţa iniţială.

R. 505 min,; 2020 min.

5. O reacţie de ordinul II are la temperatura de 300°K constanta de viteză $k = 5 \cdot 10^{-1}\ l \cdot mol^{-1}$ sec.$^{-1}$, şi o energie de activare $E_a =$

Scanned with OKEN Scanner

= 60 kcal/mol. Să se calculeze constanta de viteză la temperatura de 360K.

R. 89 $l \cdot mol^{-1}s^{-1}$

6. O reacție chimică are constanta de viteză $k = 5 \cdot 10^{-6}$ s^{-1} la $t = 30°C$, și coeficientul de temperatură, $\gamma = 2$.

Să se calculeze:

a) constantele de viteză la temperaturile de 65° și 20°C.

b) să se stabilească timpul de desfășurare la cele două temperaturi.

R. $k_{65°} = 5{,}6 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}, $k_{20°} = 2{,}5 \cdot 10^{-6} s^{-1}$

$$t_{65°} = \frac{t_{30}}{11{,}3}; \quad t_{2020°} = 2t_{30}.$$

7. Să se calculeze energia de activare, factorul de frecvență al reacției de descompunere a toluenului folosind valorile constantelor de viteză k_1 și k_2 calculate la două temperaturi T_1 și T_2:

$k_1 = 0{,}042$ h^{-1} $\quad T_1 = 923K$

$k_2 = 2{,}55$ h^{-1} $\quad T_2 = 1023K$

R. 77,5 kcal/mol; $73{,}5 \cdot 10^{10}$ h^{-1}.

8. Folosind datele problemei 7, să se calculeze $\tau_{1/2}$ la 923K și $\tau_{1/2}$ la 1023K.

9. Să se calculeze prin metoda grafică, valoarea energiei de activare a reacției de descompunere a toluenului, folosind datele din tabelul următor:

T,K	923	973	1023	1053
k	0,042	0,36	2,55	7,5

Indicație.

Se reprezintă grafic într-un sistem de axe de coordonate: ln k și $1/T$. Se calculează tg α, și din aceasta, conform formulei $\text{tg}\,\alpha = -\frac{E_a}{R}$, se calculează E_a.

10. La reacția de saponificare a unui ester (reacție de ordinul II)

$$RCOOR' + NaOH \rightleftharpoons RCOONa + R'OH$$

Scanned with OKEN Scanner

în care concentrațiile inițiale ale reactanților sînt:

$$[RCOOR'] = 0{,}3 \text{ mol/l} \quad \text{și} \quad [NaOH] = 0{,}5 \text{ mol/l}$$

iar concentrațiile după timpul de reacție de 16,7 min. sînt: $[RCOOR'] = 0{,}15$ mol/l și $[NaOH] = 0{,}35$ mol/l, să se calculeze:

a) constanta de viteză;

b) cantitatea de ester saponificată în 45 min;

c) $\tau_{1/2}$.

R. $k = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$

11. Să se calculeze energia de activare a reacției de oxidare catalitică a SO_2, cunoscînd că la $T = 938°$ K, $k = 7{,}35\ s^{-1}$ iar $A = 1730\ s^{-1}$.

R. $\sim$ 10 kcal/mol

12. Constanta de dezintegrare a unei substanțe radioactive este $k = 1{,}39 \cdot 10^{-11} s^{-1}$. Să se calculeze:

a) $\tau_{1/2}$;

b) timpul necesar pentru ca 90% din substanță să rămînă nedezintegrată.

R. 1600 ani, 205 ani.

13. În reacția de ordinul II de forma:

$$A + B \longrightarrow \text{Produși}$$

concentrația inițială a fiecărui reactant este 0,4 mol/l. După 10 min. de la începutul reacției, concentrațiile reactanților s-au micșorat de 4 ori. Să se calculeze:

a) viteza de reacție;

b) $\tau_{1/2}$;

c) viteza de reacție dacă se dublează concentrațiile reactanților

14. O reacție de ordinul I are $k = 5{,}4 \cdot 10^{-5}\ min^{-1}$, la o temperatură constantă. În cît timp viteza de reacție este 0,4 din viteza inițială?

15. Cum variază viteza reacției

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

dacă:

a) se micșorează presiunea de 3 ori;

b) se micșorează volumul de 2 ori.

R. a) scade de 27 ori; b) crește de 8 ori

Scanned with OKEN Scanner

7.2. Echilibrul chimic

7.2.1. *Legea acțiunii maselor. Factorii determinanți*

După sensul de desfășurare, reacțiile chimice, se clasifică în:

1) *reacții ireversibile* — reacțiile ce decurg într-un singur sens, continuînd pînă la transformarea integrală a reactanților în produși finali și la care viteza procesului în sens invers este neglijabil față de viteza în sens direct;

2) *reacții reversibile* sau de echilibru — reacțiile ce decurg în ambele sensuri, cu transformarea parțială a reactanților în produși finali și la care viteza procesului invers nu diferă prea mult de cea a procesului direct, iar cînd după un anumit interval de timp, se stabilește starea de echilibru, cele două viteze devin egale.

Reacțiile ireversibile sînt mai puțin întîlnite, astfel încît se admite că în general majoritatea reacțiilor chimice sînt reversibile.

Într-o reacție reversibilă, concentrația fiecărui reactant descrește pînă la atingerea unei concentrații minime constante, iar concentrația produșilor crește de la zero pînă la atingerea unei concentrații maxime constante, astfel încît se ajunge la o stare a sistemului cînd concentrațiile reactanților și produșilor rămîn constante, fără ca reacția să înceteze.

Această stare, pentru care în condiții date (de temperatură sau presiune) *corespunde o anumită compoziție a amestecului de reacție, un raport bine determinat între concentrațiile substanțelor reactante și rezultate, se numește stare de echilibru,* denumită astfel deoarece *nu se produce nici o modificare a compoziției atît timp cît condițiile nu se schimbă.*

Starea de echilibru determinată de cele două tendințe ale sistemelor materiale: micșorarea energiei și mărirea libertății de mișcare este rezultanta a două procese cu sensuri opuse, care se desfășoară cu viteze egale și care conduc la o stare de stabilitate maximă și deci la o valoare minimă a entalpiei libere. ($\Delta G < 0$). Echilibrul chimic nu este un echilibru static, ci un echilibru *dinamic*, deoarece reacția nu încetează, doar vitezele reacției directe și inverse devin egale.

Considerînd reacția reversibilă:

$$mA + nB \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} pC + qD \qquad (7.27)$$

viteza reacției directe (v_1) se exprimă prin relația:

$$v_1 = k_1[A]^m \cdot [B]^n \qquad (7.28)$$

Scanned with OKEN Scanner

iar a reacției inverse prin relația

$$v_2 = k_2[C]^p \cdot [D]^q \tag{7.29}$$

unde:

k_1 și k_2 — sînt constantele de viteză corespunzătoare vitezelor v_1 și v_2;

[A], [B], [C], [D], — concentrațiile molare ale componentelor participante la reacție;

m, n, p, q — coeficienții stoechiometrici ai reacției.

Avînd în vedere că la echilibru viteza reacției directe este egală cu cea a reacției inverse:

$$v_1 = v_2$$

rezultă conform relațiilor (7.28) și (7.29):

$$k_1[A]^m \cdot [B]^n = k_2[C]^p [D]^q$$

de unde:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \tag{7.30}$$

unde: K_c este constanta de echilibru a reacției.

Relația (7.30) a fost stabilită de Guldberg și Waage și este cunoscută sub numele de *legea acțiunii maselor* sau *legea echilibrului chimic*.

După modul de exprimare al concentrației substanțelor, constanta de echilibru se notează cu:

K_c — în cazul cînd concentrația la echilibru a substanțelor A, B, C, D, ce reacționează se exprimă în moli/l;

K_p — în cazul cînd concentrația substanțelor ce reacționează se exprimă prin presiunile parțiale de echilibru p_A, p_B ...

K_n — în cazul cînd concentrația substanțelor ce reacționează se exprimă în fracții molare la echilibru x_A, x_B, ...

deci:

$$K_p = \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^m \cdot p_B^n} \tag{7.31}$$

și

$$K_n = \frac{x_C^p \cdot x_D^q}{x_A^m \cdot x_B^n} \tag{7.32}$$

Scanned with OKEN Scanner

Notînd cu Δr, variația numărului de moli în timpul reacției:

$$\Delta r = (p + q + ...) - (m + n + ...)$$

se obține următoarea relație între k_c, k_p și k_n

$$K = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta r}} = \frac{K_n}{V^{\Delta r}} \qquad (7.33)$$

unde:

R este constanta universală a gazelor perfecte;
T — temperatura în °K;
V — volumul total al amestecului.

Dacă reacția se desfășoară fără variația numărului de moli atunci $\Delta r = 0$ și:

$$K_c = K_p = K_n$$

Starea de echilibru chimic este influențată de factori ca: temperatură, presiune, concentrație, prezența unor gaze inerte.

Modul în care acești factori intervin asupra stării de echilibru este exprimat prin principiul lui Le Châtelier-Braun sau *principiul constrîngerii minime*, conform căruia, *modificînd unul din factorii ce determină starea de echilibru a unui sistem, echilibrul se deplasează în sensul diminuării atît cît e posibil a modificării produse.*

Astfel o creștere a concentrațiilor substanțelor inițiale (numitorul în relația 7.30), este implicit însoțită de o creștere a concentrației substanțelor rezultate (numărătorul în relația 7.30) pentru a se menține constant raportul $\frac{k_1}{k_2} = K_c$.

Exemplificăm aplicarea principiului Le Châtelier la modificarea concentrației uneia din componente, în reacția:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Crescînd concentrația unuia din componenții inițiali (ex. H_2) scade concentratia celuilalt component (I_2) și crește concentrația produsului final (HI) astfel încît raportul:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_c \text{ să rămînă constant.}$$

Micșorînd concentrația unuia din componenții inițiali (ex. H_2) se descompune o parte din produsul de reacție (HI) pentru a înlocui

lipsa de H_2, ceea ce are ca efect reducerea concentrației HI și creșterea concentrației I_2, pentru ca valoarea raportului K_c să rămînă constant.

Influența presiunii se manifestă la reacțiile de echilibru în care volumul produșilor finali este mai mic decît volumul reactanților. Creșterea presiunii deplasează echilibrul în sensul micșorării volumului.

În reacția de sinteză a NH_3:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \quad K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}}$$

Creșterea presiunii reactanților, determină o creștere a concentrațiilor acestora și deplasează echilibrul în sensul micșorării volumului.

Creșterea sau micșorarea temperaturii deplasează echilibrul în sensul reacției endoterme respectiv al reacției exoterme.

7.2.2. *Echilibre în sisteme omogene gazoase*

a) *Reacții în care* $\Delta r = 0$

În reacția:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Concentrația inițială: $[H_2] = a$; $[I_2] = b$; $[HI] = 0$

— Se notează cu x = nr. moli transformați din fiecare reactant.

— Concentrațiile la echilibru în unitate de volum sînt:

$$[H_2] = a - x; \quad [I_2] = b - x \quad [HI] = 2x$$

Conform legii acțiunii maselor:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \tag{7.34}$$

Constanta de echilibru se poate exprima în presiuni

$$K_p = \frac{p^2_{HI}}{p_{N_2}, p_{I_2}} \tag{7.35}$$

Dar:

$$p_i = c_i p \tag{7.36}$$

p_i — presiunea parțială a unui component;

c_i — concentrația unui component raportată la concentrația inițială a reactanților;

p — presiunea totală a amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

Exprimînd presiunile componentelor conform (7.36):

$$p_{H_2} = \frac{a-x}{a+b} \cdot p; \quad p_y = \frac{b-x}{a+b}; \quad p_{HI} = \frac{2x}{a+b} \cdot p$$

și înlocuind în (7.35) se obține:

$$K_p = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \tag{7.37}$$

Relația (7.34) și (7.37) sînt identice, echilibrul nu depinde de presiune:

$$K_p = K_c$$

b) *Reacții cu* $\Delta r \neq 0$

În reacțiile cu variația numărului de moli, presiunea totală P este inclusă în exprimarea legii acțiunii maselor, prin valoarea k_p.

Menționăm că la reacțiile de echilibru în fază gazoasă, constanta de echilibru poate fi de formă: K_c, K_p, K_n

7.2.3. *Echilibre în sisteme omogene lichide*

Reacțiilor reversibile ale sistemelor în fază lichidă le este caracteristică exprimarea constantei de echilibru sub forma k_c și k_n (7.34).

7.2.4. *Echilibre în sisteme heterogene*

În sistemele heterogene, $(s-g)$ legea maselor are o formă mai simplă, constanta de echilibru k_p exprimată în presiuni este determinată de presiunea fazei gazoase.

În reacția de disociere termică:

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$K = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}} \tag{7.38}$$

Presiunile de vapori ale componentelor solide sînt constante în condiții determinate, de aceea pot fi incluse în constanta de echilibru, atunci:

$$K_p = p_{CO_2} \tag{7.39}$$

Scanned with OKEN Scanner

La echilibru, presiunea fazei gazoase este independentă de concentrația fazei solide, dar dependentă de temperatură și se numește *presiune de disociere.*

Temperatura la care presiunea de echilibru (disociere) este egală cu presiunea atmosferică se numește *temperatură normală de disociere.*

Echilibrul heterogen solid-gaz depinde de concentrația sau presiunea fazei gazoase.

Echilibrul heterogen solid-lichid depinde de concentrația fazei lichide.

7.2.5. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

Un mol de H_2 și un mol de I_2 se introduc într-un vas de 1 l la $t = 490°C$.

Care va fi concentrația finală în vas după stabilirea echilibrului ($K_c = 45{,}9$ la $t(= 490°C)$?

Rezolvare:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

stare inițială	la echilibru
$[H_2] = 1$ mol/l	$[H_2] = (1 - n)$ moli/l
$[I_2] = 1$ mol/l	$[I_2] = (1 - n)$ moli/l
$[HI] = 0$	$[HI] = 2n$ moli/l

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = 45{,}9$$

$$\frac{(2n)^2}{(1 - n)\,(1 - n)} = 45{,}9$$

de unde, $n = 0{,}772$

Deci, la echilibru:

$$[H_2] = 1 - n = 0{,}228 \text{ moli/l}$$
$$[I_2] = 1 - n = 0{,}228 \text{ moli/l}$$
$$[HI] = 2n = 1{,}544 \text{ moli/l}$$

Exemplul 2.

Doi moli de HI se introduc într-un vas de 1 l la 490°C. Care va fi concentrația fiecărui component la echilibru?

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

stare inițială	la echilibru
$[HI] = 2$ moli/l	$[HI] = (2 - x)$ mol/l
$[H_2] = 0$ mol/l	$[H_2] = x/2$ mol/l
$[I_2] = 0$ mol/l	$[I_2] = x/2$ mol/l

unde, x reprezintă numărul de moli de HI care se descompun în scopul stabilirii echilibrului.

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 45{,}9; \quad \frac{(2-x)}{\left(\frac{x}{2}\right)\left(\frac{x}{2}\right)} = 45{,}9$$

de unde, $x = 0{,}456$
Deci, la echilibru:

$$[H_2] = \frac{x}{2} = 0{,}228 \text{ mol/l}$$

$$[I_2] = \frac{x}{2} = 0{,}228 \text{ mol/l}$$

$$[HI] = (2 - x) = 1{,}544 \text{ mol/l}$$

Exemplul 3.

Un mol de H_2, doi moli de I_2 și trei moli de HI se introduc într-un vas de 1 l.

Care va fi concentrația fiecărui component la echilibru la temperatura $t = 490°C$ ($K_c = 45{,}9$).

Rezolvare.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

stare inițială	la echilibru
$[H_2] = 1$ mol/l	$[H_2] = (1 - x)$ mol/l
$[I_2] = 2$ mol/l	$[I_2] = (2 - x)$ mol/l
$[HI] = 3$ mol/l	$[HI] = (3 + 2x)$ mol/l

Scanned with OKEN Scanner

unde, x numărul de moli de H_2 (respectiv I_2) care se consumă pentru stabilirea echilibrului.

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = 45{,}9$$

$$\frac{(3 + 2x)^2}{(1 - x)\,(1 - x)} = 45{,}9$$

de unde $x = 0{,}79$
Deci, la echilibru:

$$[H_2] = 1 - x = 0{,}21 \text{ moli/l}$$

$$[I_2] = 2 - x = 1{,}21 \text{ moli/l}$$

$$[HI] = 3 + 2x = 4{,}58 \text{ moli/l}$$

Exemplul 4.

Studiind descompunerea HBr., s-a determinat că la o anumită temperatură presiunile parțiale ale componenților din amestec erau pentru: $HBr \rightarrow 0{,}998$atm; $H_2 \rightarrow 3{,}82 \times 10^{-3}$ atm; $Br_2 \rightarrow 3{,}82 \times 10^{-3}$atm. Să se calculeze constanta de echilibru K_p.

Rezolvare.

$$2HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$$

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}}$$

$$K_p = \frac{(3{,}82 \cdot 10^{-3})^2}{(0{,}998^2)} = 1{,}47 \cdot 10^{-5}$$

Exemplul 5.

Să se calculeze constanta de echilibru K_c a reacției:

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

cunoscînd constanta de echilibru $K_p = 1{,}53 \cdot 10^{-65}$, la temperatura de 127°C.

Rezolvare.

Conform formulei:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta r}}$$

în care:

$$R = 0{,}082\ \text{l} \cdot \text{atm/mol. grad.}$$

$$T = 127 + 273 = 400\text{K}$$

$$\Delta r = 3 - 2 = 1.$$

atunci:

$$K_c = \frac{1{,}53 \cdot 10^{-65}}{0{,}082 \cdot 400} = 4{,}66 \cdot 10^{-67}$$

7.2.6. *Exerciții propuse*

1. Constanta de echilibru la $T = 1000\text{K}$ a reacției:

$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$$

este 0,329. Care este valoarea concentrației la echilibru a Cl_2 dacă jumătate din atomi există ca $COCl_2$.

R. $[Cl_2] = 0{,}329$ mol/l.

2. Se știe că formarea NH_3 prin sinteză, conform reacției:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

este favorizată de creșterea presiunii. Arătați printr-o ecuație algebrică, că micșorarea volumului favorizează formarea NH_3.
(Indicație: concentrația fiecărui component este egală cu numărul de molecule n al componentului raportate la volumul vasului de reacție).

3. La încălzirea într-un tub închis la 355°C a unui amestec de hidrogen și iod s-a stabilit echilibrul:

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ la următoarele concentrații:

$[H_2] = 0{,}3$ mol/l; $[I_2] = 0{,}15$ mol/l; $[HI] = 0{,}4$ mol/l

Să se calculeze valoarea constantei de echilibru și concentrațiile inițiale ale H_2 și I_2.

R. 3,55; 0,5 mol/l; 0,35mol/l

4. La 2000K constanta de echilibru a reacției:

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$$

Scanned with OKEN Scanner

are valoarea 4,4. Calculați concentrațiile finale într-un vas de 10 l încărcat inițial cu 1,5 moli CO_2 la 2000K.

R. $[H_2] = [CO_2] = 0{,}05$ mol/l; $[H_2O] = [CO] = 0{,}1$mol/l

5. În ce sens se deplasează echilibrul chimic la a) mărirea temperaturii și b) mărirea presiunii, pentru următoarele reacții:

$$2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2 + \Delta H$$

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 - \Delta H$$

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO + \Delta H$$

6. Un vas conține NH_3, N_2 și H_2 la echilibru, conform reacției: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Cum este influențat numărul de moli NH_3 în următoarele cazuri:

a) se adaugă N_2;
b) se adaugă H_2;
c) se adaugă NH_3;
d) se mărește temperatura;
e) se mărește volumul vasului.

7. Să se calculeze presiunea parțială a hidrogenului la echilibru, format prin descompunerea HBr, dacă presiunea parțială a HBr rămas este 0,998 atm. La temperatura de lucru, K_p pentru descompunerea HBr este $3{,}83 \cdot 10^{-3}$.

R. $3{,}81 \cdot 10^{-3}$ atm.

8. 1 mol de HI conținut într-un flacon de 1 l este încălzit la 730,8°K. Să se calculeze concentrația fiecărui component din amestec la echilibru, știind că, $K_c = 2{,}06 \cdot 10^{-2}$.

Indicație: dacă $x = [HI]$ care s-a descompus, atunci

$$[HI] = (1{,}00 - x); \quad [H_2] = [I_2] = \frac{x}{2}$$

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

$$\frac{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}}{(1-x)^2} = 2{,}06 \cdot 10^{-2}$$

$$[H_2] = [I_2] = 0{,}112 \text{ mol/l}.$$

R. $[HI] = 0{,}78$ mol/l.

Scanned with OKEN Scanner

9. Să se calculeze consumul de gaz în kg/t minereu și $N \cdot m^3/t$ minereu necesar reducerii ferului dintr-un minereu cu conținut de 60% FeO, cunoscînd că se folosește un amestec de gaze cu 40% CO (restul gaze inactive), la presiunea de 1 at și temperatura de 1000K. ($K_n = 0,4$; ρ gaze $= 0,97$ kg/N m^3)

R. 2041 kg/t; 1125 $N \cdot m^3/t$.

10. La stabilirea echilibrului reacției:

$$A + 2B \rightleftharpoons C$$

s-au determinat următoarele concentrații ale substanțelor participante:

$[A] = 0,6$ mol/l; $[B] = 1,2$ mol/l; $[C] = 2,16$ mol/l.

Să se calculeze constanta de echilibru și concentrațiile inițiale ale substanțelor A și B.

R. 2,5; 2,76 mol/l; 5,54 mol/l.

11. Se amestecă 8 moli SO_2 cu 4 moli O_2, în vas închis, la temperatură constantă. La echilibru rămîn 20% din SO_2 inițial. Se cere presiunea amestecului gazos la echilibru, dacă presiunea inițială este de 3 atm.

R. 2,2 atm.

12. Constanta de echilibru la esterificarea acidului acetic cu alcoolul etilic este 4. Să se calculeze compoziția la echilibru a unui amestec format inițial din 1 mol acid acetic și 2 moli alcool etilic.

R. 0,1; 1,1; 0,85; 0,85.

13. Constanta de echilibru a reacției de obținere a gazului de apă din cărbune și vapori de apă, la 1200°C este $K_p = 17,4$. Să se calculeze K_c.

14. Să se calculeze randamentul în NO (moli și %) ce se formează la temperatură constantă, cînd se amestecă 3 moli de N_2 cu 4 moli O_2 ($K = 40$).

Să se calculeze și compoziția procentuală a amestecului gazos la echilibru.

Indicație: Randamentul se calculează în raport cu substanțele reactante:

$$\eta_{N_2} = \frac{x}{[N_2]\text{ inițială}}$$

$$\eta_{O_2} = \frac{x}{[O_2]\text{ inițială}}$$

Scanned with OKEN Scanner

x = cantitățile de N_2 și O_2 consumate pentru stabilirea echilibrului

R. $\eta_{N_2} = 85\%$; $\eta_{O_2} = 63{,}7\%$

N_2: 6,43%; O_2: 20,71%; NO: 72,86%.

15. La o temperatură dată, constanta de echilibru, K_c, a reacției $2C \rightleftharpoons A + B$ are valoarea $\frac{1}{64}$.

Să se calculeze cantitatea de substanță C, în moli și procente, care disociază la acea temperatură conform ecuației.

R. 0,4 moli; 20%.

16. Cum influențează creșterea presiunii următoarele echilibre în fază gazoasă.

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O\ (g) + Cl_2$$

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

17. Cum influențează creșterea temperaturii și a presiunii, reactia de sinteză a CH_4, în prezența catalizatorului de Ni,

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 18 \text{ kcal}$$

18. Să se stabilească compoziția volumetrică a amestecului la echilibru, în sinteza amoniacului din elemente, introduse în vasul de reacție în raportul volume: azot: hidrogen = 1:1 3. Se dă: $K_c = 5{,}51 \times \times 10^{-2}$ mol^{-2}l^2, și presiunea totală $P = 30$ atm la $T = 773$K.

R. NH_3: 3,4%.

19. Să se calculeze constanta de echilibru K_p, a reacției de disociere:

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

cunoscînd gradul de disociere $\alpha = 0{,}203$ la presiune de 10 atm. și 250°C.

R. $K_p = 0{,}69$ atm.

20. Se amestecă 1 mol Co și 1 mol Cl_2 într-un vas închis și la temperatură constantă, știind că la echilibru se mai află 20% din cantitatea inițială de Cl_2 și că presiunea inițială este 1 atm. Să se afle presiunea de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

21. Constanta de echilibru a reacției

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$$

este $K_p = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ at, la 2000°C. Care va fi concentrația fiecărui component al reacției, la atingerea stării de echilibru, dacă 100 g de N_2 și respectiv O_2 sînt plasate într-un volum de 25 l și încălzite la 2000°C.

7.3. Aplicații ale legii acțiunii maselor

7.3.1. *Electroliți. Echilibre în soluții de electroliți*

7.3.1.1. **Echilibre de disociere (ionizare).** Legea echilibrului chimic este o lege generală a reacțiilor chimice, aplicîndu-se și proceselor care au loc în soluții de electroliți.

Electroliții sînt acizi, baze, săruri ale acestora, care au proprietatea de a conduce curentul electric în soluție apoasă (sau topituri) fapt pentru care sînt denumiți și conductori ionici.

Ionii sînt atomi sau grupări de atomi cu sarcină electrică ce devin mobili în soluție apoasă de electroliți ca urmare a interacțiunii acestora cu dizolvantul.

Prima teorie asupra formării ionilor în soluțiile unor substanțe dizolvate, aparține lui Svante Ahrrenius (1887), care a denumit-o:

— *teoria disociației electrolitice*, Aceasta consideră că prin simpla dizolvare în apă, substanțele disociază în ioni și nu ține seama de interacțiunile particolelor substanței dizolvate cu moleculele dizolvantului. Teorii următoare privind caracterul acido-bazic în soluții (J. N. Brönsted T.M. Lowry, 1923) precum și studiul reacțiilor în soluții, au condus la introducerea noțiunii de *ionizare*, care ia în considerare participarea dizolvantului (a apei) la proces.

Mecanismul formării ionilor a determinat o clasificare a electroliților.

— *electroliții reali* — substanțe cristaline cu rețea ionică (sărurile, bazele tari) care la dizolvare, prin interacțiuni cu moleculele polare ale apei fac să se distrugă edificiul cristalin și ionii din rețea să devină mobili (electroliții reali în stare topită, conduc curent electric).

— *electroliți potențiali* substanțe cu legături covalente între atomi și la care formarea ionilor este rezultatul unor interacț uni cu moleculele polare ale apei datorită polarizării legăturii OH, urmată de desprinderea hidrogenului sub formă de proton (H^+) și respectiv ion hidroniu H_3O^+: (ex. ionizare-HCl, CH_3COOH, etc.)

Formarea ionilor la dizolvarea în apă a electroliților (sau prin topire) are loc în proporție mai mare sau mai mică, depinzînd de natura

Scanned with OKEN Scanner

concentrația și temperatura electrolitului, exprimîndu-se prin gradul de disociere (ionizare).

$$\alpha = \frac{\text{număr de molecule disociate (ionizate)}}{\text{număr total de molecule dizolvate}}$$

După valorile gradului de disociere deosebim:

electroliți tari cu $\alpha > 0{,}5$: săruri solubile în apă hidroxizi ai metalelor solubili în apă (KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$), acizi în soluție apoasă (HCl, HBr, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3)

electroliți slabi cu $\alpha < 0{,}005$: acizi anorganici: H_2S, H_2CO_3, H_3BO_3; acizi organici: CH_3COOH, $C_6H_5—COOH$; baze slabe: NH_3, amine.

Clasificarea nu este riguroasă deoarece așa cum s-a menționat mai sus, valorile lui α depind atît de concentrația și temperatura substanței dizolvate cum și de natura dizolvantului. Totodată se poate remarca faptul că *sărurile sînt numai electroliți tari* iar *acizii și bazele pot fi tari și slab(e)* ceea ce înseamnăcă o comportare de electrolit, decurge din structura substanței dizolvate.

Disocierea este un proces reversibil, deci din momentul stabilirii echilibrului, dacă nu se modifică condițiile exterioare, concentrațiile moleculare și ionice se mențin constante și se poate aplica legea acțiunii maselor.

În reacția:

$$AB \underset{\text{molarizare}}{\overset{\text{disociere}}{\rightleftharpoons}} A^- + B^+ \qquad (7.40)$$

Dacă se notează cu: [AB] = concentrația molară a substanței dizolvate.

$[A^-]$, $[B^+]$ = concentrația în ioni g, a ionilor rezultați prin disociere.

$$K_i = \frac{[A^-]\,[B^+]}{[AB]} \qquad (7.41)$$

Notînd cu c concentrațiile molare, și ținînd seama de α, (7.41) devine:

$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \qquad (7.42)$$

Echilibrul disociere $\rightleftharpoons$ molarizare, cum și legea acțiunii maselor în forma (7.42) se aplică numai la soluții diluate de electroliții slabi, electroliții tari fiind total disociați în soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Relația (7.42) cunoscută sub numele de *legea diluției* (W. Ostwald 1888), poate căpăta o formă simplificată, neglijînd numitorul:

$$K_i = c\alpha^2 \tag{7.43}$$

de unde:

$$c = \frac{K_i}{\alpha^2} \quad \text{și} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_i}{c}}$$

Echilibrul de ionizare al unui acid slab (AH) se exprimă prin reacția:

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \tag{7.44}$$

$$K_i = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[H_2O]\,[AH]}$$

dar $[H_2O]$ = constant, deoarece apa este în cantitate mult mai mare decît acidul, și poate fi inclusă în K_i care devine K_a = *constanta de aciditate.*

$$K_a = K_i \cdot [H_2O] = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]} \tag{7.45}$$

Acizii slabi polibazici ionizează în trepte, pentru care se poate aplica legea echilibrului chimic.

Echilibrul de ionizare al unei baze slabe se poate exprima prin reacția:

$$R\ddot{N}H_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + HO^- \tag{7.46}$$

unde R este un radical de hidrocarbură sau H, iar:

$$K_i = \frac{[R\ddot{N}H_3^+]\,[HO^-]}{[H_2O]\,[R\ddot{N}H_2]}$$

După includerea în K_i a H_2O se obține K_b = *constantă de bazicitate*

$$K_b = \frac{[RNH_3]^+\,[HO^-]}{[RNH_2]} \tag{7.47}$$

Echilibrul de ionizare a unui electrolit slab este deplasat în sensul formării de molecule nedisociate, în cazul cînd într-o astfel de soluție se adaugă un electrolit tare cu ion comun.

Scanned with OKEN Scanner

7.3.1.2. **Ionizarea apei. Exponent al concentrației ionilor de hidrogen -pH.** Ionizarea apei este o reacție reversibilă, în care apa se comportă atît cu acid, eliberînd proton cît și ca bază, acceptînd proton:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^- \qquad (7.48)$$

Constanta de echilibru:

$$K_i = \frac{[H_3O^+]\,[HO^-]}{[H_2O]} \qquad (7.49)$$

Deoarece $[H_2O]$ = constantă — ionizarea fiind foarte redusă, se poate include în K_i:

$$K_i[H_2O]^2 = [H_3O^+]\,[HO^-] = K_{H_2O} \qquad (7.50)$$

K_{H_2O} se numește *produs ionic al apei*, sau *constantă de autoprotoliză*, care pentru apă pură și orice soluție apoasă, la temperatură constantă are o valoare constantă.
K_{H_2O} variază cu temperatura.

Ex.: la tempeiatura de 22°C $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$ ion-g/l
25°C $K_{H_2O} = 1{,}27 \cdot 10^{-14}$ ion-g/l
30°C $K_{H_2O} = 1{,}89 \cdot 10^{-14}$ ion-g/l

În calcule se folosește valoarea: $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$ ion-g/l

Avînd în vedere că în apa pură

$$[H_3O^+] = [HO^-]$$

din valoarea produsului ionic al apei și conform cu (7.50) se poate calcula

$[H_3O^+]$ și $[HO^-]$.

$$[H_3O^+]^2 = [HO^-]^2 = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ ion-g/l}$$

$$[H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{+14}} = 10^{-7} \text{ ion-g /l.}$$

Dacă la apa pură se adaugă un acid, concentrația în ioni H_3O^+ crește devine mai mari decît 10^{-7} iong/l, iar a ionilor HO^- scade astfel ca în baza legii echilibrului chimic, produsul ionic să se mențină la 10^{-14} iong/l.

Dacă la apa pură se adaugă o bază — concentrația în ioni HO^- crește, devine mai mare decît 10^{-7} ion-g/l, iar a ionilor H_3O^+ scade, astfel că în baza aceleiași legi produsul ionic să se mențină la 10^{-14} ion-g/l.

Soluții acide $[H_3O^+] = 10^{-7} \div 1$
bazice $[H_3O^+] = 10^{-14} \div 10^{-7}$
neutre $[H_3O^+] = 10^{-7}$

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul acid sau baztc al unei soluții se exprimă mai simplu prin noțiunea de pH sau exponent al ionilor de hidrogen (hidroniu).

$$pH = -\log [H_3O^+]^* \tag{7.51}$$

În apă pură: $pH = -\log \cdot 10^{-7} = 7$

O soluție cu $[H_3O^+] = 1$ ion g/l are $pH = -\log 1 = 0$

$[H_3O^+] = 10^{-1}$ ion g/l are $pH = -\log 10^{-1} = 1$

$[H_3O^+] = 10^{-3}$ ion g/l are $pH = -\log 10^{-3} = 3$

În mod similar:

$$p\,OH = -\log [HO^-] \tag{7.52}$$

În apa pură: $pOH = -\log \cdot 10^{-7} = 7$, deci $pH = pOH = 7$.

O soluție cu $[H_3O^+] = 1$ iong/l are $[HO^-] = 10^{-14}$ iong/l, deci $pOH = -\log 10^{-14} = 14$.

$[H_3O^+] = 10^{-1}$ ion g/l are $[HO^-] = 10^{-13}$ ion g/l, deci $p\,OH = -\log 10^{-13} = 13$.

$[H_3O^+] = 10^{-3}$ iong/l are $[HO^-] = 10^{-11}$ iong/l deci $pOH = -\log 10^{-11} = 11$.

Într-o soluție, între pH și pOH este relația:

$$pH + pOH = 14 \tag{7.53}$$

Valorile pH-ului și pOH-ului corespunzătoare diferitelor concentrații ale ionilor hidroniu și hidroxil, în baza relației (7.50) alcătuiesc scara acidității și bazicității soluțiilor.

În soluții diluate de acizi baze tari, $[H_3O^+]$ respectiv $[HO^-]$ sînt aproximativ egale cu concentrația acidului sau bazei dizolvate și conform relațiilor:

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} \text{ și } [HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \tag{7.54}$$

La acizii și bazele slabe, $[H_3O^+]$ respectiv $[HO^-]$ se calculează conform cu (7.41), (7.42), (7.43), (7.45), (7.47).

---

* Exprimarea exactă $pH = \lg a_{H+}$ + în care a este activitatea ionilor de hidrogen; $a = f \cdot c$ unde f = factor de activitate iar $c = [H_3O^+]$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.2.

Scara de *p*H și *p*OH

Mediu	Acid							Neutru	Bazic						
*p*H	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H_3O	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
HO	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
*p*OH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

NOTA. Cunoașterea valorilor *p*H-ului diferitelor sisteme reale (soluții, medii biochimice etc.) este o problemă de mare importanță practică.

7.3.1.3. Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Să se calculeze constanta de ionizare a acidului acetic, știind că gradul de ionizare în soluție 0,2 *m* este 0,95%.

Rezolvare

$$K_i = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

pentru: $\alpha = \frac{0{,}95}{100}$; $c = 0{,}2$

$$K_i = \frac{(0{,}0095)^2 \cdot 0{,}2}{1 - 0{,}0095} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Exemplul 2.

Să se calculeze concentrația în ioni $[H_3O^+]$ și $[CH_3COO^-]$ din soluția 0,1 *m* de acid acetic, cunoscînd $K_a = 1{,}88 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$K_a = K_i[H_2O] = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Se notează: $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = x$

$[CH_3COOH] = 0{,}1 \simeq x$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind în relația constantei de aciditate:

$$1{,}88 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0{,}1 - x}$$

sau

$$x^2 + 1{,}88 \cdot 10^{-5}x - 0{,}188 \cdot 10^{-5} = 0$$

de unde:

$$x = 0{,}00136 \text{ ion-g/l.}$$

Exemplul 3.

Să se determine gradul de ionizare al acidului acetic 0,2 *m*, cunoscînd $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Se notează $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = x$

$[CH_3COOH] = 0{,}2 - x$

Conform expresiei pentru K_a:

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}2 - x}$$

de unde: $x = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ iong/l
conform definiției:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \cdot 100$$

$$\alpha = \frac{1{,}9 \cdot 10^{-3}}{0{,}2} \cdot 100 = 0{,}95\%$$

Exemplul 4.

Să se calculeze cum se modifică gradul de ionizare al acidului acetic în soluție 0,1 *m*, dacă la 1 l soluție se adaugă 8,2 g acetat de sodiu cu $\alpha = 0{,}86$ (nefiind variații de volum).

Rezolvare.

Se calculează gradul de ionizare α_1 al CH_3COOH 0,1 *m*.
Din exemplul 1, rezultă: $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 0{,}00136$

Scanned with OKEN Scanner

Conform enunțului: $[CH_3COOH] = 0,1$

$$\alpha_1 = \frac{0,00136}{0,1} \cdot 100 = 1,36\%$$

Se calculează concentrația în ioni CH_3COO^- după adăugare de CH_3COON

1 mol $CH_3COONa = 82$ g; 0,1 mol $CH_3COONa = 8,2$ g

Dar: $CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + [Na^+ + HO^-]$

iar $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$$K_i = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$[CH_3COO^-]$ reprezintă concentrația totală în ioni CH_3COO^-, din CH_3COOH și CH_3COONa.

Gradul de ionizare al acidului acetic după adăugare de acetat de sodiu:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{0,1} = 0,86$$

$$[CH_3COO^-] = 0,1 \cdot 0,86 = 0,086.$$

Înlocuind această valoare în expresia constantei de echilibru, considerînd $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, se calculează $[H_3O^+]$ după adăugare de CH_3COONa.

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[H_3O^+] \cdot 0,086}{0,1}$$

$$[H_3O^+] = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ iong/l}$$

Dar $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 2,1 \cdot 10^{-5}$ iong/l

Se calculează gradul de ionizare α_2 al acidului acetic în prezența acetatului de sodiu.

$$\alpha_2 = \frac{2,1 \cdot 10^{-5}}{0,1} 100 = 2,1 \cdot 10^{-2} \simeq 0,02\%$$

Din raportul $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{1,36}{0,02} = 67$ rezultă că prin adăugare de electrolit cu ion comun, gradul de ionizare al acidului acetic (electrolit slab) s-a micșorat de 67 ori.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 5.

Concentrația ionilor $[H_3O^+]$ dintr-o soluție este 0,002 ion-g/l. Să se calculeze pH-ul și pOH-ul soluției.

Rezolvare.

$$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2 =$$

$$= 3 - 0{,}301 = 2{,}699.$$

Conform relației (7.54).

$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-11} = 5 \cdot 10^{-12}$$

$$pOH = -\log [HO^-] = -\log 5 \cdot 10^{-12} = 12 - \log 5 = 12 -$$

$$- 0{,}699 = 11{,}3$$

Exemplul 6.

Să se calculeze $[H_3O^+]$ și pH-ul unei soluții 0,01 m de HCl.

Rezolvare.

La electroliții tari, se poate considera concetrația ionilor $[H_3O^+]$, aproximativ egală cu concetrația acidului dizolvat

$$[H_3O^+] = 0{,}01 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ ion g/l}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1 \cdot 10^{-2} = 2.$$

Exemplul 7.

Să se calculeze concentrația ioninilor (H_3O^+) și pH-ul unei soluții de acid acetic 0,1n, cu $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare.

Întrucît se cunoaște concentrația acidului și K_a, se folosește formula:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1}$$

$$[H_3O^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ ion g/l}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1{,}3 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1{,}3 = 2{,}88$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 8.

Să se calculeze concentrația în ioni H_3O^+ și pH-ul unei soluții de KOH 0,005 m.

Rezolvare.

KOH este o bază tare, deci concentrația ionilor HO^- este egală cu concentrația soluției.

$$[HO^-] = 0{,}005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ioni g/l}$$

Din produsul ionic al apei:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+]\,[HO^-]$$

se află $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 0{,}2 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ ion-g/l}$$

$$p\text{H} = 12 - \log 2 = 12 - 0{,}3 = 11{,}7$$

Exemplul 9.

Să se calculeze concentrația ionilor $[H_3O^+]$, pH-ul precum și constanta de ionizare a unei soluții de NH_3, la 10°C, dacă $c = 0{,}007$ moli/l, iar $\alpha = 5{,}3\%$.

Rezolvare.

$$[HO^-] = c \cdot \alpha = 7 \cdot 10^{-3} \cdot 5{,}3 \cdot 10^{-2} = 3{,}71 \cdot 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{3{,}71 \cdot 10^{-4}} = \frac{10^{-14}}{0{,}37 \cdot 10^{-3}} = 2{,}7 \cdot 10^{-11}$$

$$p\text{H} = -\log [H_3O^+] = 11 - \log 2{,}7 = 10{,}7$$

$$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$K_b = \frac{[HO^-]^2}{c} \cdot \frac{(3{,}74 \cdot 10^{-4})^2}{7 \cdot 10^{-3}} = 1{,}96 \cdot 10^{-5}$$

Exemplul 10.

Să se calculeze concentrația în ioni $[H_3O^+]$ și pH-ul unei soluții de acid carbonic de concentrație $2 \cdot 10^{-2}$ m, cunoscînd constantele de ionizare în cele două trepte: $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

H_3CO_3 este un acid slab, care ionizează în trepte:

treapta I.

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]\,[H_2O]} = 4 \cdot 10^{-7}$$

treapta II

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]\,[H_2O]} = 6 \cdot 10^{-11}$$

Se observă că în treapta a II-a, K_i este foarte mică, deci se poate neglija.

În procesul de ionizare din treapta I

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-]$$

$$[H_2CO_3] = 2 \cdot 10^{-2}$$

Conform legii echilibrului chimic pentru K_1:

$$4 \cdot 10^{-7} = \frac{[H_3O^+]^2}{2 \cdot 10^{-2}}$$

$$[H_3O_+] = \sqrt{4 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{80 \cdot 10^{-10}} = 8{,}9 \cdot 10^{-5}$$

$$p\text{H} = -\log 8{,}9 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 8{,}9 = 5 - 0{,}949 = 4{,}051.$$

7.3.1.4. **Exerciții propuse**

1. Care sînt reacțiile de disociere (ionizare) în soluție apoasă ale substanțelor H_3PO_4, H_2SO_4, $ZnCl_2$, $NaHCO_3$, $MgCl_2$, H_2S, NH_3, HCOOH.

2. Care este concentrația ionilor H_3O^+ și Cl^- în 500 ml soluție 0,1 *m* de HCl. Care este concentrația în HCl?

3. Să se calculeze constanta de ionizare a acidului formic, știind că gradul de ionizare în soluție 0,001 *m* este 36,8%.

R. $2{,}1 \cdot 10^{-4}$

4. Apa este un electrolit slab ce ionizează conform reacției:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Să se explice modul cum influențează procesul de ionizare al apei, adăugare de:

a) soluție 1 m de CH_3COOH;
b) soluție 1 m de KOH;
c) soluție 1 m de KCl;
d) soluție 1 m de CH_3COONa;
e) soluție 1 m de NH_4Cl.

R. a, b) deplasare spre stînga; c) nu influențează; d, e) deplasare spre dreapta.

5. La analiza unei soluții de acid acetic, s-au determinat următoarele concentrații la temperatura $T = 298°C$:

$$[CH_3COO^-] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ ion g/l}$$
$$[CH_3COOH] = 1{,}22 \cdot 10^{-1} \text{ moli/l}$$

Să se calculeze K_a a acidului acetic în aceste condiții.

R. $1{,}84 \cdot 10^{-5}$

6. Gradul de ionizare al acidului acetic de concentrație 0,1 m este $\alpha = 1{,}34\%$. Să se calculeze K_a.

Rezolvare.

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 0{,}1 \times \frac{1{,}34}{100} = 0{,}00134 \text{ ion g/l}$$

$$[CH_3COOH] = 0{,}1 - 0{,}00134 = 0{,}09866 \text{ moli/l}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0{,}00134)\,(0{,}00134)}{0{,}09866} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$$

7. Un acid în concentrație 1 m disociază după ecuația:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

cu $\alpha = 0{,}01$. Să se calculeze K_a.

R. $1 \cdot 10^{-4}$

8. Gradul de ionizare al soluției de HCN 1 m, la $T = 291°C$ este $\alpha = 0{,}01\%$. Să se calculeze K_a.

R. $1 \cdot 10^{-8}$

9. Care este gradul de ionizare ($\alpha\,\%$) al soluției de HNO_2 de concentrație 0,1 m la 25°C ($K_a = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$).

R. 6,6

Scanned with OKEN Scanner

10. Prin trei adăugări succesive de HCl în apă, concentrația în ioni hidroniu ia valorile: 10^{-6}, $10^{-3,8}$, 10^{-1}. Să se calculeze:

a) $[HO^-]$; b) pH; c) pOH.

11. Să se calculeze constanta de bazicitate a NH_4OH 0,2 *m* la $T = 298$ K, dacă $\alpha = 1{,}33\%$.

R. $3{,}5 \cdot 10^{-5}$

12. Se dă o soluție de HNO_2 0,001 *M* la 25°C. Să se calculeze a) gradul de ionizare (%); b) $[H_3O^+]$; c) pH.

13. Cum variază concentrația ionilor H_3O^+, dacă se diluează o soluție 1 *m* de HCOOH cu un volum de 4 ori mai mare de apă.

R. scade de ~2ori

14. Într-o soluție de HCl se află 0,4 ion-g Cl^- și 1,6 moli HCl nedisociat. Să se stabilească gradul de ionizare al acidului clorhidric în această soluție.

R. $\alpha = 20\%$

1. La 200 ml soluție 0,2 *m* de CH_3COOH se adaugă 200 ml soluție de CH_3COONa, ce conține 3,28 g CH_3COONa.

Să se calculeze concentrația ionilor H_3O^+ din soluție și pH-ul soluției.

R. $1{,}86 \cdot 10^{-5}$ ion-g

16. Să se calculeze concentrația ionilor H_3O^+, HO^- și pOH-ul unei soluții care are $pH = 11{,}2$.

R. $6{,}31 \cdot 10^{-12}$, $1{,}59 \cdot 10^{-3}$, 2,8

17. Ce volum de soluție 0,1 *n* de HCl trebuie adăugat la 20 ml soluție 0,2 *n* de NaOH, pentru ca pH-ul soluției să devină 7.

R. 40 ml

18. Care este variația concentrației ionilor H_3O^+ la o creștere a pH-ului cu o unitate? Dar la o scădere cu o unitate de pH?

R. scade sau crește de 10 ori.

19. Să se calculeze pH-ul apei distilate ce conține $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ moli CO_2, iar constanta de ionizare a H_2CO_3 este $K = 4 \cdot 10^{-7}$ (se neglijează treapta a 2-a).

R. ~5,7

20. Gradul de ionizare al CH_3COOH 0,2 *m* este 0,9 %.

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze:

a) pH-ul soluției; b) K_a.

R. 2,72; $1{,}8 \cdot 10^{-5}$

21. Să se calculeze H_3O^+ și pH-ul unei soluții 0,1 m de H_3PO_4 (la $T = 298$ K) cunoscînd $K_{a_1} = 7 \cdot 10^{-3}$.

R. $2{,}4 \cdot 10^{-2}$

22. Concentrația în ioni de hidrogen a unei soluții este 0,001 m Să se calculeze:

a) grame de ioni hidrogen într-un litru;

b) volumul soluției în litri, ce se obține dintr-un mol de ioni de hidrogen;

c) pH-ul și pOH-ul.

R. $1{,}008 \cdot 10^{-3}$ g; 10^3 l; 11.

23. Prin adăugări succesive de HCl în apă, concentrația în ioni H_3O^+, a luat valorile: 10^{-4}, $10^{-2.15}$, $10^{-0.35}$.

Să se calculeze:

a) concentrația ionilor HO^-;

b) pH-ul și pOH-ul.

R. a) 10^{-10}, $10^{-11.5}$; $10^{-13.65}$

24. Să se calculeze concentrația HO^- dintr-o soluție 0,1 m de NH_4OH

R. $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ ion g/l

25. Ce pH are o soluție ce conține 25 g hidroxid de amoniu în 500 ml soluție?

R. 2,29

7.3.2. *Echilibre ionice*

Reacțiile chimice dintre ioni în soluții de electroliți se numesc reacții ionice.

Echilibrele ionice (la care se aplică legea echilibrului chimic) apar în următoarele tipuri reprezentative de reacții:

1. Reacții cu schimb de protoni — *echilibre acid-bază*;;
2. Reacții cu formare de produși insolubili — *echilibre de precipitare*;
3. Reacții cu schimb de electroni — *echilibre redox*;
4. Reacții cu formare de complecși — *echilibre de complecși*.

7.3.2.1. **Echilibre acid-bază.** Conform teoriei protolitice (J. N. Brőnsted, T. Lowry 1923) acizi sînt substanțe capabile să elibereze protoni (ioni H_3O^+) iar baze, substanțele capabile să accepte protoni.

Scanned with OKEN Scanner

Un acid A cedează un proton, transformîndu-se în baza conjugată B. O bază B, prin acceptarea unui proton se transformă în acidul conjugat A, procesul fiind reversibil.

$$A \rightleftharpoons B + H^+$$

Teoria protolitică grupează acizii în:

— acizi neutri: $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$
baza conjugată

— acizi cationici: $NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$
baza conjugată

— acizi anionici: $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$
bază conjugată

iar bazele în:

— baze neutre $NH_3 + H \rightleftharpoons NH_4^+$ acid conjugat
— baze anionice $HO^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ acid conjugat.

Substanțele amfotere se comportă ca acid sau bază, respectiv ca donori sau acceptori de protoni. Ex. H_2O, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, hidroxizi insolubili: $Al(OH)_3(H_2O)_3$, $Zn(OH)_2(H_2O)_2$, unele sulfuri. *Reacțiile cu schimb de protoni se numesc reacții protolitice*, care se reprezintă astfel:

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$$

acid 1 bază 2 bază 1 acid 2
conjugată conjugat

Tabelul 7.3

Acizi	Reacția protolitică $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$	K_a ($T = 298$ K)
CH_3COOH	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$
H_3PO_4	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_{44}^- + H_3O^+$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
$H_2PO_4^-$	$H_2PO_{44}^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
H_2CO_3	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$	$4{,}2 \cdot 10^{-7}$
HCO_3^-	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$
C_6H_5COOH	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$
$HCOOH$	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
HCN	$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$	$4{,}0 \cdot 10^{-10}$
H_2S	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
HS^-	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H\,C_2O_4^- + H_3O^+$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.3 (continuare

Baze	Reacția protolitică $B_1 + A_2 \rightleftharpoons A_1 + B_2$	K_b ($T = 293$ K)
NH_3	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
CH_3NH_2	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + HO^-$	$5 \cdot 10^{-4}$
$Al(OH)_3(H_2O)_3$	$Al(OH)_3(H_2O)_3 + HI_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_2(H_2O)_4]^+ + HO^-$	$4 \cdot 10^{-13}$
$[Al(OH)_2(H_2O)_4]$	$[A(OH)_2(H_2O)_4^+] + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_3]^{2+} + HO^-$	
$[Al(OH)(H_2O)_5]$	$[Al(OH)(H_2O)_5] + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+} + HO^-$	

Reacții protolitice sînt: ionizarea acizilor slabi, ionizarea bazelor slabe, ionizarea apei, ș.a.

Reacția dintre acizi tari și baze tari în soluție apoasă cu combinarea ionilor apei pentru a forma molecule de apă se numește reacție de neutralizare.

$$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

Dacă se ține seama de faptul că reactanții sînt electroliți tari:

$$[H_3O^+ + Cl^-] + [Na^+ + OH^-] \rightleftharpoons [Na^+ + Cl^-] + 2H_2O]$$

Sau:

$$H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

În recțiile de neutralizare se modifică mult *p*H-ul reactanților, variația *p*H-ului la adausul acidului sau bazei în timpul neutralizării este redată în curbele de neutralizare (fig. 7.5).

În reacțiile de neutralizare dintre acizi și baze tari echilibrul este mult deplasat spre dreapta, datorită formării apei, electrolit foarte slab. În cazul neutralizării între acizi și baze de tărie diferită, echilibrul reacției este determinat de gradul de ionizare al componentului slab, iar sarea rezultată hidrolizează.

Hidroliza este reacția inversă neutralizării, deci *reacția sărurilor dizolvate cu apa, respectiv a ionilor sării cu ionii apei, rezultînd molecule neionizate și alți ioni.* În reacția de hidroliză echilibrul de ionizare al apei se modifică ceea ce determină un caracter acid sau bazic soluției rezultate.

Scanned with OKEN Scanner

Reacția generală:

$$AH + BOH \underset{\text{kidroliză}}{\overset{\text{neutralizare}}{\rightleftharpoons}} [A^- + B^+] + H_2O \qquad (7.55)$$

se desfășoară ca proces de hidroliză în cazul cînd:

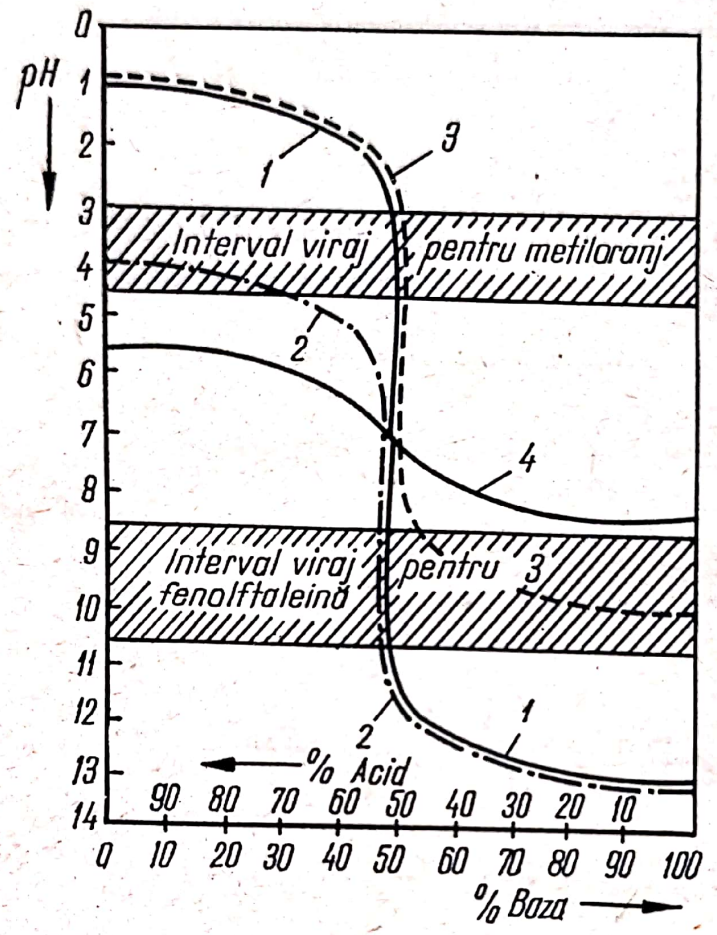


Fig. 7.5. Curbe de titrare la neutralizarea acizilor cu baze (0,1 *n*);
1 — acid tare — bază tare; *2* — acid slab — baza tare; *3* — acid tare — baza slabă; *4* — acid slab — baza slabă.

a) *sarea provine din acid slab și bază tare*, echilibrul se stabilește între baza conjugată a acidului slab și moleculele de apă.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^- \qquad (7.56)$$

Soluția are caracter bazic datorită formării ionului HO^-.

Aplicînd legea echilibrului chimic, și incluzînd $[H_2O]$ în K se obține valoarea constantei de hidroliză

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \qquad (7.57)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde:

K_{H_2O} este produs ionic al apei;

K_a — constanta de aciditate.

b) *sarea provine din acid tare și bază slabă,* echilibrul se stabilește între acidul conjugat al unei baze slabe și molecule de apă:

$$B^+ + 2H_2O \rightleftharpoons BOH + H_3O^+ \qquad (7.58)$$

Soluția are caracter acid datorită formării ionilor H_3O^+.

Aplicînd legea echilibrului chimic cu înlocuiri similare cazului a) se obține constanta de hidroliză.

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \qquad (7.59)$$

K_b = constanta de bazicitate

c) *sarea provine din acid slab și bază slabă,* echilibrul se stabilește între ionii sării și moleculele de apă. Caracterul acid sau bazic fiind în funcție de tăria relativă a celor doi componenți.

$$[B^+ + A^-] + H_2O \rightleftharpoons AH + BOH \qquad (7.60)$$

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \qquad (7.61)$$

Tabelul 7.4

Principalele relații de calcul la hidroliza sărurilor.

Sare	Cnstanta de hidroliză, K_h	Grad de hidroliză, h	$[H_3O^+]$
provenită din reacția unui acid tare cu o bază slabă	$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_b}}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c}{K_b}}$
provenită din reacția unui acid slab cu o bază tare	$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_a}}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{c}}$
provenită din reacția unui acid slab cu o bază slabă	$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}$	$h = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}$

NOTA. Amestecurile formate dintr-un acid slab și o sare a sa cu o bază tare, sau o bază slabă cu o sare a sa cu un acid tare, prin echilibrele ce le stabilesc în soluții apoase, au proprietatea de a menține *p*H-ul constant și se numesc *amestecuri tampon.*

Scanned with OKEN Scanner

Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Se prepară o soluție 0,01 m de NH_4Cl. Se cere:
a) reacția de hidroliză, și caracterul soluției ($K_{NH_3} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$);
b) K_h; c) pH-ul.

Rezolvare.

a) $[NH_4^+ + Cl^-] + 2H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + [Cl^- + H_3O^+]$

sau

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H_3O^+$$

Soluția are caracter acid, datorită formării ionilor H_3O^+

b) $K_h = \dfrac{K_{H_2O}}{K_b} = \dfrac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$

c) $[H_3O^+] = \sqrt{\dfrac{c \cdot K_{H_2O}}{K_b}} = \sqrt{\dfrac{10^{-2} \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{\dfrac{10^{-16}}{18 \cdot 10^{-6}}} =$

$$= \sqrt{\frac{1}{18} \cdot 10^{-5}} = \sqrt{0{,}055 \cdot 10^{-5}} = 2{,}35 \cdot 10^{-6}.$$

$$p\text{H} = 6 - \lg 2{,}35 = 6 - 0{,}875 = 5{,}62.$$

Exemplul 2.

Să se calculeze constanta de hidroliză, gradul de hidroliză (h) și concentrația $[H_3O^+]$ a unei soluții 0,02 m de K_2CO_3, cunoscînd constantele de ionizare a acidului carbonic:

$$K_1 = 4 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$$

Rezolvare.

$$K_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons [K^+ + HO^-] + CO_2 + H_2O$$

sau

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- = HO^-$$

Deoarece $K_2 \ll K_1$, prima treaptă de hidroliză este mai puternică, a doua fiind neglijabilă.

Efectul de hidroliză se calculează cu formula pentru sarea unui acid monobazic slab cu o bază tare, în care pentru acid se ia K_2.

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-11}} = 1{,}67 \cdot 10^{-4}$$

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de hidroliză, h:

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_2}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-11}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{12 \cdot 10^{-13}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{1}{1,2} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{0,83 \cdot 10^{-2}} = 0,91 \cdot 10^{-1} = 9,1 \cdot 10^{-2}$$

Concentrația ionilor de hidrogen:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_2}{c}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{3 \cdot 10^{-23}} = \sqrt{30 \cdot 10^{-24}} = 5,47 \cdot 10^{-12}$$

$$pH = 12 - \lg 5,47 = 12 - 0,738 = 11,262$$

Exerciții propuse.

1. Să se completeze reacțiile de mai jos și să se indice acizii și bazele:

$HCl + H_2O \longrightarrow$

$AlH_3 + H_2O \longrightarrow$

$Al(OH)_3 + HCl \longrightarrow$

$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow$

$NH_3 + HCl \longrightarrow$

2. Să se scrie molecular și ionic reacțiile dintre:

$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow$

$Na_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow$

$CuSO_4 + NaOH \longrightarrow$

$MgCl_2 + NaOH \longrightarrow$

$H_2SO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow$

$FeSO_4 + NH_4OH \longrightarrow$

$AlCl_3 + NaOH \longrightarrow$

$ZnCl_2 + NaOH \longrightarrow$

Scanned with OKEN Scanner

3. Se dau sărurile:

Na_2CO_3, $AlCl_3$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, Na_2S, NH_4Cl, $ZnCl_2$, Na_3PO_4, KCN

a) să se stabilească reacțiile de hidroliză, cu indicarea mediului acid, bazic, sau neutru al soluției, motivînd răspunsurile;

b) care din săruri în soluție apoasă colorează în roz fenolftaleina.

4. Ce substanțe rezultă din reacțiile în soluție:

a) $AlCl_3 + (NH_4)_2S \longrightarrow$

b) $CrCl_3 + (NH_4)_2S \longrightarrow$

5. Să se scrie ecuațiile moleculare și ionice ale reacției în soluție dintre Na_2CO_3 și $AlCl_3$. Să se explice modul în care decurg.

6. Ce fenomen are loc la dizolvarea sărurilor de aluminiu în apă?

7. Ce se numește caracter amfoter? Ilustrați definiția prin exemple.

8. Ce sînt amestecurile tampon? Explicați de ce nu se modifică pH-ul soluției, dacă la o soluție 1 n de $CH_3COOH + CH_3COONa$ se adaugă 1 echiv. g de HCl respectiv de NaOH.

9. Care este pH-ul unei soluții de cianură de amoniu 0,1 m? Ce concentrație în acid cianhidric și amoniac neionizat există în această soluție?

R. 9,3; $5 \cdot 10^{-2}$ mol/1; $4,9 \cdot 10^{-2}$mol/l.

10. Ce concentrație în ioni de hidrogen și ce pH are soluția rezultată în urma reacției dintre volume egale de HCl 0,2 n și NaOH 0,2 n.

R. 7

11. O soluție rezultată din reacția a 50 cm^3 soluție HCl 0,1 n cu o soluție de NaOH 0,2 n, are pH = 5. Care este volumul soluției de NaOH 0,2 n consumat?

R. 25

12. Să se calculeze concentrația ionilor: $[S^{2-}]$ și $[H_3O^+]$ cum și pH-ul soluției 0,05 m de Na_2S, cunoscînd constantele de ionizare ale H_2S: $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$.

R. $4,7 \cdot 10^{-2}$ iong/l; $3,46 \cdot 10^{-12}$;

13. O soluție de Na_2SO_3 de concentrație 0,1 m, hidrolizează. Se cere:

a) reacția de hidroliză și caracterul soluției;

b) gradul de hidroliză;

c) pH-ul.

Constantele de aciditate sînt: $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ și $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$

R. $1,3 \cdot 10^{-3}$; 10,1.

Scanned with OKEN Scanner

14. Să se calculeze gradul de hidroliză (%) și pH-ul soluțiilor 0,1 m a următoarelor săruri:

a) CH_3COONa $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ R. 0,007%; 8,87.

b) NH_4Cl $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ R. 0,007%; 5,2.

c) Na_2S $\begin{cases} K_1 = 5{,}7 \cdot 10^{-8} \\ K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15} \end{cases}$ R. 99; ~13.

d) Na_2CO_3 $\begin{cases} K_1 = 4 \cdot 10^{-7} \\ K_2 = 6 \cdot 10^{-11} \end{cases}$ R. 4; 11,6.

e) CH_3COONH_4 $\begin{matrix} K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \\ K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \end{matrix}$ R. 0,5; 7.

15. O soluție de Na_2S are pH = 10,1. Cunoscînd constantele de aciditate a H_2S din exercițiul precedent (8c), să se calculeze ce concentrație molară are soluția.

R. 10^{-6}

16. Ce concentrație molară are o soluție de NH_4Cl al cărei pH = 6 iar $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. 2.10^{-3}

17. Să se calculeze K_h, h și pH-ul unei soluții $4 \cdot 10^{-4}$ m de clorură de zinc ($K_{b_1} = 4{,}4 \cdot 10^{-5}$; $K_{b_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$).

R. $h\% = 0{,}13$; pH = 6.

18. Care este gradul de hidroliză și pH-ul unei soluții 0,1 n de sulfură de amoniu?

($K_{b\,NH_3} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $K_{1\,H_2S} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$; $K_{2\,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$)

R. 87%; 9,14.

19. Explicați de ce nu hidrolizează sărurile provenite din reacția acizilor tari cu baze tari?

20. Să se calculeze K_h, h și pH-ul unei soluții 0,2 n de formiat de amoniu.

($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$; $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

R. $3 \cdot 10^{-6}$; $1{,}7 \cdot 10^{-3}$; 6,5.

7.3.2.2. **Echilibre de precipitare.** Precipitarea ionilor din soluții conduce la un echilibru dinamic heterogen, deoarece orcît ar fi de insolubil un precipitat, o cantitate foarte mică este totuși solubilă.

Scanned with OKEN Scanner

Echilibrul care se stabilește între substanța solidă (precipitatul) și soluția saturată în ionii acestea depinde numai de temperatură și este independentă de cantitatea de substanță solidă ce se află în contact cu soluția saturată.

La echilibru, cantitatea de substanță solidă (AB) care se dizolvă este egală cu cantitatea de substanță solidă ce se formează prin depunerea ionilor (A^- și B^+), deci concentrația soluției saturate poate fi considerată constantă la o temperatură dată și reprezintă solubilitatea substanței (mol/l).

La reacția:

$$\underset{\text{fază solidă}}{AB} \underset{\text{precipitare}}{\overset{\text{solubilizare}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{soluție saturată}}{A^- + B^+}$$

se aplică legea echilibrului chimic:

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]} \tag{7.62}$$

Dar concentrația fazei solide [AB] este o mărime constantă și poate fi inclusă în K, iar relația (7.62) devine:

$$P_S = K \cdot [AB] = [A^-][B^+] \tag{7.63}$$

unde:

P_S este produs de solubilitate, caracteristic pentru orice substanță la temperatură dată.

Pentru o sare insolubilă A_mB_n:

$$P_s = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n \tag{7.64}$$

După Nernst (1889) produsul de solubilitate se definește astfel: *„În soluția saturată a unui electrolit greu solubil, produsul concentrațiilor ridicate la puteri corespunzătoare numărului de ioni respectivi, este constant la o temperatură dată"*.

Din produsul de solubilitate, se poate calcula soolubilitatea S. Pentru un precipitat AB:

$$S = \sqrt{P_{s\,AB}} \tag{7.65}$$

Pentru un precipitat A_mB_n:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_{sA_mB_n}}{m^n \cdot n^m}} \tag{7.66}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul **7.5.**

Produse de solubilitate (mol/l) a unor substanțe. ($T = 298K$)

cloruri	$PbCl_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	sulfuri	Ag_2S	$5{,}5 \cdot 10^{-51}$	carbonați	$MnCO_3$	$8{,}8 \cdot 10^{-11}$
	$AgCl$	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$		HgS	$1{,}6 \cdot 10^{-54}$		$FeCO_3$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$
	Hg_2Cl_2	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$		PbS	$4{,}2 \cdot 10^{-28}$		$NiCO_3$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
ioduri	PbI_2	$8{,}3 \cdot 10^{-9}$		CuS	$8 \cdot 10^{-37}$		$CaCO_3$	$4{,}7 \cdot 10^{-9}$
	AgI	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$		CdS	$1 \cdot 10^{-28}$		$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-15}$
	Hg_2I_2	$4{,}5 \cdot 10^{-29}$		Bi_2S_3	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$		$BaCO_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
sulfați	$PbSO_4$	$2 \cdot 10^{-8}$		As_2S_3	$1 \cdot 10^{-130}$	hidroxizi	$Pb(OH)_2$	$4{,}2 \cdot 10^{-15}$
	Ag_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$		SnS	$1 \cdot 10^{-26}$		$Cu(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-19}$
	$BaSO_4$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$		Sb_2S_3	$1 \cdot 10^{-94}$		$Cd(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-14}$
	$CaSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$		FeS	$4 \cdot 10^{-19}$		$Hg(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-26}$
	$SrSO_4$	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$		MnS	$7 \cdot 10^{-16}$		$Sn(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-27}$
cromați	Ag_2CrO_4	$1{,}9 \cdot 10^{-12}$		NiS	$3 \cdot 10^{-21}$		$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$
	$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-16}$		CoS	$5 \cdot 10^{-22}$		$Fe(OH)_2$	$1{,}8 \cdot 10^{-15}$
				ZnS	$1{,}8 \cdot 10^{-24}$		$Fe(OH)_3$	$6 \cdot 10^{-38}$
fosfați	Ag_3PO_4	$1{,}8 \cdot 10^{-18}$	carbonați	Ag_2CO_3	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$		$Co(OH)_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-16}$
	$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-32}$		$PbCO_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-15}$		$Ni(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-16}$
	$Ba_3(PO_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$		Hg_2CO_3	$9{,}0 \cdot 10^{-15}$		$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
	$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$		$CdCO_3$	$5{,}2 \cdot 10^{-12}$		$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$
				$ZnCO_3$	$2 \cdot 10^{-10}$		$Zn(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$
							$Ba(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$
							$Ca(OH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
							$Sr(OH)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
							$Mg(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-12}$

Condiția de formare a unui precipitat este ca produsul concentrațiilor ionilor precipitatului A_mB_n, ridicați la putere corespunzătoare să fie mai mare decît $P_{sA_mB_n}$.

Valorile produsului de solubilitate sînt un indiciu al solubilității precipitatelor. Cu cît P_s este mai mic cu atît separarea ionului sub forma de precipitat este mai completă.

Modificarea concentrației unui ion din soluție saturată, aduce după sine modificarea concentrației și a celuilalt ion, pentru ca produsul concentrațiilor lor să se mențină constant, conform P_s.

Aplicații rezolvate.

Exemplul 1.

O soluție saturată de AgBr are solubilitatea la 20°C de 10^{-4} g/l. Să se calculeze:

a) concentrația ionilor Ag^+ și Br^-; b) P_s.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

a) concentrația molară (m) a soluției saturate de AgBr:

1 mol AgBr = 188 g

$$m = \frac{10^{-4}}{188} \cdot 5{,}3 \cdot 10^{-7}$$

O moleculă de AgBr disociază într-un ion Ag^+ și un ion Br^-, deci concentrațiile lor vor fi:

$$[Ag\ ] = [Br^-] = 5{,}3 \cdot 10^{-7} \text{ ion g/l}$$

b) $P_s = [Ag\ ][Br^-] = (5{,}3 \cdot 10^{-7})^2 = 28{,}09 \cdot 10^{-14} = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$

Exemplul 2.

Produsul de solubilitate al $SrSO_4$ este $3{,}6 \cdot 10^{-7}$. Să se arate dacă se va forma precipitat de $SrSO_4$ din amestecarea a 10 cm³ soluție $SrCl_2$ 0,002 n cu 10 ml soluție K_2SO_4 0,002 n.

Rezolvare.

Ecuația reacției: $SrCl_2 + K_2SO_4 = SrSO_4 + 2KCl$

Pentru a calcula $[Sr^{2+}]$ și $[SO_4^{2-}]$ din soluții se exprimă concentrațiile date în molarități.

Pentru $SrCl_2$; 0,002 n corespunde la 0,001 m $\left(\text{echiv. g} = \frac{1 \text{ mol}}{2}\right)$

K_2SO_4: 0,002 n corespunde la 0,001 m

volumul total al soluției: $10 + 10 = 20$ cm³.

$$[Sr^{2+}] = \frac{0{,}001 \cdot 10}{20} = 0{,}0005 \text{ ion g/l}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{0{,}001 \cdot 10}{20} = 0{,}0005 \text{ ion g/l}$$

Se calculează:

$$[Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = (0{,}0005)^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$$

Se compară valoarea obținută cu $P_s = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$, se constată că:

$$2{,}5 \cdot 10^{-7} < P_s$$

Deci în cazul amestecării celor două soluții de normalitate menționată, nu se formează precipitat.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 3.

La 1 l soluție $CaCl_2$ 0,1 *m* se adaugă 0,1 moli de $H_2C_2O_4$. Cunoscînd:

$$P_{s\,CaC_2O_4} = 5 \cdot 10^{-9};\ K_{a\,H_2C_2O_4} = 4 \cdot 10^{-6}$$

să se calculeze ce cantitate de ioni Ca^{2+} rămîne neprecipitată.

Rezolvare.

$$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4 + 2H^+$$

inițial	0,1	—	—	
la echilibru	$0,1 - x$	$0,1 - x$	x	$2x$

Legea echilibrului chimic:

$$K = \frac{[CaC_2O_4][H^+]^2}{[Ca^{2+}][H_2C_2O_4]}$$

Dar CaC_2O_4 = const. și se poate îngloba în constanta de echilibru, după care se înmulțește la numărător și numitor cu $(C_2O_4^{2-}]$ și se calculează K.

$$K = \frac{[H^+]^2\,[C_2O_4^{2-}]}{[Ca^{2+}][H_2C_2O_4][C_2O_4^{2-}]} = \frac{K_a}{P_s} = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-9}} = 800$$

P_s

Se aplică legea echilibrului chimic pentru concentrațiile finale:

$$K = \frac{(2x)^2}{(0,1 - x)(0,1 - x)} = 800$$

de unde:

$$199x^2 - 40x + 2 = 0$$

cu soluțiile: $x_1 = 0,108$ — incompatibilă cu enunțul

$$x_2 = 0,0935$$

cantitatea de Ca^{2+} nereacționată.

$$0,1 - 0,0935 = 0,0065 \text{ iong } Ca^{2+} = 0,26 \text{ g } Ca^{2+}$$

Exerciții propuse.

1. Să se scrie expresia produsului de solubilitate pentru următoarele substanțe: Ag_2CrO_4; $AgCl$; $Ca(OH)_2$; $Ba_3(PO_4)_2$; Hg_2I_2; $Al(OH)_3$.

Scanned with OKEN Scanner

2. Produsul de solubilitate al $CaSO_4$ este $6{,}26 \cdot 10^{-5}$. Să se calculeze solubilitatea sării și să se exprime aceasta în grame și moli la litru.

R. $10{,}74 \cdot 10^{-2}$ g/l; 0,079 mol/l.

3. Produsul de solubilitate al CdS este $1{,}2 \cdot 10^{-28}$. Să se arate dacă se formează precipitat de CdS, la reacția dintre 100 ml soluție 0,1 *n* de $Cd(NO_3)_2$ și un volum egal de soluție de H_2S 0,1 *m*.

4. Să se calculeze concentrația molară a unei soluții saturate de $PbSO_4$, dacă solubilitatea acesteia în condițiile problemei este $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ g.

R. $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/l

5. Care este concentrația ionilor Ca^{2+} și SO_4^{2-}, în ion-g/l, a unei soluții saturate de $CaSO_4$, știind că solubilitatea acestuia este egală cu 0,2 g/100 g dizolvant.

R. $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l.

6. Produsul de solubilitate al CaC_2O_4 este $2 \cdot 10^{-0}$. Cîtă apă este necesară pentru a dizolva 1 g din această sare?

R. 186 l

7. Cîte grame de $CaSO_4$, cu $P_s = 6{,}26 \cdot 10^{-5}$, se pot dizolva la temperatura obișnuită într-un litru de apă?

R. $1{,}07 \cdot 10^{-3}$ g

8. La trei volume soluție 0,01 *n* de $Ca(NO_3)_2$ se adaugă două volume soluție 0,1 *n* de $(NH_4)_2CO_3$. Se formează precipitat?

R. Da.

9. Va precipita AgCl, dacă se diluează 10 cm^3 soluție de $AgNO_3$ 0,1 *m* pînă la concentrația 0,00001 *m* și se amestecă apoi cu un volum egal de HCl de aceeași concentrație? Motivați răspunsul.

R. Nu.

10. Să se determine P_s al $MgNH_4PO_4$, știind că 300 cm_3 soluție saturată de $MgNH_4PO_4$ conține $2{,}58 \cdot 10^{-3}$ g din această sare.

R. $2{,}5 \cdot 10^{-13}$

11. Cîte grame de ioni S^{2-} se găsesc în 100 cm^3 soluție saturată de CuS · ($P_s = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$)? Dar în 100 cm^3 soluție saturată de A_2sS_3 ($P_s = 4{,}1 \cdot 10^{-29}$)?

R. $5{,}8 \cdot 10^{-19}$; $7{,}9 \cdot 10^{-6}$

12. Produsul de solubilitate al Ag_3PO_4 este $1{,}8 \cdot 10^{-18}$, iar produsul de solubilitate al Ag_2CrO_4 este $4{,}05 \cdot 10^{-12}$. Care din aceste săruri va da în soluție saturată concentrație mai mică în ioni Ag^+?

R. $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol Ag_3PO_4/l

Scanned with OKEN Scanner

13. Să se determine concentrația ionilor Ag^+ într-o soluție saturată de AgCl, care pe lîngă AgCl mai conține un exces de ioni Cl^-. Concentrația ionilor Cl^-, în această soluție, este $6{,}10^{-3}$ ioni g/l. $P_{s\,AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$ (la 25°C).

R. $2{,}6 \cdot 10^{-8}$iong/l

14. Produsul de solubilitate al AgCl, la 25°C, este $1{,}56 \cdot 10^{-10}$. De cîte ori va scădea concentrația în AgCl dacă la soluția apoasă saturată se va adăuga atîta KCl, încît molaritatea acesteia din urmă să fie 0,1?

R. De 8000 ori.

15. Cîți moli AgCl se dizolvă în 100 cm^3 apă?

$$P_s = 1{,}1 \cdot 10^{-10}.$$

R. $1{,}05 \cdot 10^{-6}$ moli

7.3.2.3. **Echilibre redox.** Sistemele redox* sînt procese unitare, constituite din două reacții simultane ce se desfășoară în sens opus și pot fi studiate ca sisteme în echilibru.

O reprezentare mai generală a reacțiilor redox este:

$$\begin{aligned} &A^{m+} + ne^- \rightleftharpoons A^{(n-m)+} \\ &B^{p+} - ne^- \rightleftharpoons B^{(p+n)+} \\ \hline &A^{m+} + B^{p+} \rightleftharpoons A^{(m-n)+} + B^{(p+n)+} \end{aligned} \qquad (7.67)$$

Sau:

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$$

Aplicînd la această ecuație legea echilibrului chimic se calculează constanta de echilibru

$$K = \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Ox_1][Red_2]} \qquad (7.68)$$

În reacția de oxidare a Fe^{2+} cu $KMnO_4$ în mediu acid

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$K = \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]}{[MnO_4^-]\,[Fe^{2+}]\,[H^+]^8} \quad \text{iar } [H_2O] = \text{const.}$$

Starea de echilibru este influențată de mai mulți factori: concentrația participanților, pH, temperatură, catalizatori.

* Cap. 5.1.

Scanned with OKEN Scanner

Sensul echilibrelor redox se poate anticipa dacă se cunoaște capacitatea de oxidare și reducere a diferitelor substanțe cum și influența diferiților factori. O măsură a acesteia este valoarea *potențialului de oxidare standard*, determinată în raport cu electrodul normal de hidrogen (—Potențiale redox — Tabel 7.6.).

Tabelul 7.6

Potențiale redox (în condiții standard)

Forma oxidată [Ox]	Forma redusă [Red]	Reacția	E°, în V
K^+	K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	− 2,92
Ba^{2+}	Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	− 2,90
Ca^{2+}	Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	− 2,87
Na^+	Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	− 2,71
M^{2+}	Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	− 2,34
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	− 2,35
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2} + 2e = Mn$	− 1,05
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	− 0,76
Cr^{3+}	Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	− 0,71
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	− 0,44
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	− 0,40
Co^{2+}	Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	− 0,28
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	− 0,25
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	− 0,136
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	− 0,126
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	− 0,00
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,15
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,15
Cu^{2+}	Cu^+	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+ 0,167
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+ 0,34
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8e + 4H_2O = Cl^- + HO^-$	+ 0,51
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+ 0,54
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,54
MnO_4^-	MnO_2	$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + HO^-$	+ 0,57
O_2	H_2O_2	$O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$	+ 0,68
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,77
Ag^+	Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+ 0,80
Hg^{2+}	Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+ 0,86
Br_2	$2Br^-$	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,07
Pt^{2+}	Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+ 0,2
MnO_2	Mn^{2+}	$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,28
Cl_2	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	$2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,36
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3 + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+ 1,44
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,52
MnO_4^-	MnO_2	$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,67

Scanned with OKEN Scanner

Potențialul redox exprimat prin relația lui Nernst*

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (7.69)$$

unde:

E_0 este potențial redox normal;
n — numărul de electroni schimbați;
[Ox], [Red] — concentrația oxidantului și reducătorului.

Cu cît un sistem redox are un potențial de electrod mai mare cu atît forma oxidată este un oxidant mai puternic.

Dacă într-o soluție se află simultan două sisteme redox, sistemul cu potențial redox mai mare va oxida pe celălalt.

Dacă într-o soluție se află mai multe sisteme redox, ordinea de desfășurare a reacțiilor este indicată de valoarea forței electromotoare redox (f.e.m.).

F.e.m.— diferența potențialelor redox normale a sistemelor conjugate care participă la reacție;

$$\text{F.e.m.} = E_0\,(\text{Ox}) - E_0\,(\text{Red}). \qquad (7.70)$$

Cu cît f.e.m. este mai mare, cu atît tendința de a reacționa a sistemelor este mai mare. Pentru ca o reacție să fie totală, trebuie ca f.e.m. să fie minimum 0,2—0,4 V.

NOTĂ. În practică, multe sisteme redox sînt ireversibile, adică poate funcționa numai una din forme, ca oxidant sau ca reducător. În acest caz potențialul de electrod devine:

pentru oxidant: $E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log [Ox]$ (7.71)

pentru reducător: $E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log [Red]$ (7.72)

Aplicații rezolvate.

Exemplul 1.

Care din următoarele reacții redox sînt posibile:

a) $Cr^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow$
b) $Ti^{4+} + Fe^{2+} \longrightarrow$
c) $Cu^{2+} + Fe \longrightarrow$
d) $Cd^{2+} + Fe \longrightarrow$

* vezi cap. 5. Noțiuni de electrochimiel.

Scanned with OKEN Scanner

Valorile potențialelor de electrod sînt:

a) $E_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0,41$ V $\quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V

b) $E_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} = 0$ V $\quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V

c) $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ V $\quad E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V

d) $E_{Cd^{2+}/Cd} = -0,40$ V $\quad E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V

Rezolvare

Se calculează f.e.m. pentru fiecare sistem

a) f.e.m. $= -0,41 - (-0,77) = -1,18$ V (valoare negativă)

Deci reacția în sens direct, nu poate avea loc. Reacția inversă este posibilă.

$$\text{f.e.m.} = 0,77 - (-0,44) = 1,18 \text{ V}$$

b) f.e.m. $= 0 - 0,77 = -0,77$ V. Valoarea negativă a f.e.m. indică posibilitatea desfășurării reacției inverse;

c) f.e.m. $= 0,34 - (-0,44) = 0,78$ V — reacție posibilă;

d) f.e.m. $= -0,40 + 0,44 = 0,04$ V — f.e.m. este foarte mică și reacția nu este posibilă.

Exemplul 2.

Care este ordinea de oxidare a Cl^-, Br^-, I^- de către $KMnO_4$?

Rezolvare.

sisteme:

MnO_4^-/Mn^{2+}	$E_0 = 1,52$ V	
I^0/I^-	$E_0 = 0,54$ V	f.e.m. $= 1,52 - 0,54 = 0,98$ V
Cr^0/Br^-	$E_0 = 1,01$ V	f.e.m. $= 1,52 - 1,01 = 0,51$ V
Cl^0/Cl^-	$E_0 = 1,36$ V	f.e.m. $= 1,52 - 1,36 = 0,16$ V

Din comparare f.e.m., rezultă că iodul va fi oxidat mai întîi, urmat de brom și apoi clor.

Exemplul 3.

Să se stabilească constanta de echilibru a unui sistem redox, cunoscînd valorile E_{0x_1} și E_{0x_2}.

Rezolvare.

Considerăm reacția generală

$$a\,Ox_1 + b\,Red_2 \rightleftharpoons a\,Red_1 + b\,Ox_2$$

a, b = coeficienți stoechiometrici, pentru ca numărul de e acceptați de oxidant să fie egal cu numărul de $\bar{e}$ cedați de reducător.

Scanned with OKEN Scanner

Aplicăm legea echilibrului chimic

$$K = -\frac{[\text{Red}_1]^a\,[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a\,[\text{Red}_2]^b} \qquad (7.73)$$

Starea de echilibru se stabilește, cînd f.e.m. a pilei redox formată de cele 2 sisteme devine zero sau cînd cele două potențiale redox devin egale.

$$E_{01} + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^a} = E_{02} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b}$$

sau

$$E_{01} - E_{02} = \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b} \cdot \frac{[\text{Red}_1]^a}{[\text{Ox}_1]^a} \qquad (7.74)$$

Ținînd seama de (7.69)

$$E_{01} - E_{02} = \frac{0{,}058}{n} \log K.$$

de unde:

$$K = \text{antilog}\left[\frac{n(E_{01} - E_{02})}{0{,}058}\right] \qquad (7.75)$$

iar: $n = a \times b$

Exerciții propuse

1. Într-o soluție ce conține cantități echimoleculare de KBr și KI se adaugă o soluție de $FeCl_3$. Care din ionii halogenură vor fi oxidați?

R. I^-

2. Să se calculeze potențialul redox al soluțiilor de următoarele concentrații:

a) 0,2 ioni-g/l Cu^{2+} și 0,8 ion-g/l Cr^{6+};
b) 0,4 ion-g/l Cu^{2+} și 0,6 ion-g/l Cu^{+};
c) 1 ion-g/l Co^{2+} și 0,5 ion-g/l Co^{3+};
d) 0,9 ion-g/l Fe^{2+} și 0,1 ion-g/l Fe^{3+}.

R. 1,34 V; 0,14 V; 1,82 V; 0,72 V.

3. Să se arate dacă reacțiile ce mai jos sînt posibile.

a) Oxidarea Mn^{2+} la MnO_4^- de către $Cr_2O_7^{2-}$;
b) Reducerea As^{3+} la As elementar cu $SnCl_2$.

R. a) nu; b) posibil în mediu HCl conc.

Scanned with OKEN Scanner

4. Să se calculeze constanta redox a sistemului

$$Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

R. $3{,}16 \cdot 10^{63}$

5. Care sînt valorile potențialului redox al sistemului

$$BiO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BiO^+ + 2H_2O$$

dacă $E_0 = 1{,}8$ V și pH-ul este: a) 8; b) 4; c) 2.

R. 0,872 V, 1,32 V, 1,6 V.

6. Să se calculeze f.e.m. a următoarelor sisteme redox:

a) Zn^{2+}/Zn și Cu^{2+}/Cu — R. 1,1 V
b) Al^{3+}/Al și Cu^{2+}/Cu — R. 2 V
c) Al^{3+}/Al și Zn^{2+}/Zn — Rl 0,9 V
d) Al^{3+}/Al și Fe^{2+}/Fe — R. 0,78 V

7. Acidul azotic poate oxida Cr^{3+} la $Cr_2O_7^{2-}$? De ce?

R. Nu.

8. O soluție alcalină de $KMnO_4$ poate oxida:

a) Fe^+ la Fe^+ ;
b) Sn^+ la Sn^+ .

R. a) nu; b) da.

9. Cum variază potențialul normal al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+}, dacă în soluția ce conține 0,01 ion-g/l Fe^{3+} și 0,01 ion-g/Fe^{2+} se introduce 8 g KCN. (se consideră volumul soluției constant.)

R. E_0 scade de la 0,77 V la 0,36 V, datorită complexării ionilor Fe^{3+} și Fe^{2+}.

10. Cunoscînd comportarea de oxidant a PbO_2, să se arate care din substanțele următoare pot fi oxidate.

a) KF în mediu acid;
b) NaCl în mediu acid;
c) $BiCl_3$ în mediu acid;
d) $CrCl_3$ în mediu alcalin.

Să se scrie reacțiile ionice ale reacțiilor posibile.

R. a) nu; b) da, în soluții concentrate; c) nu; d) da.

7.3.2.4. **Echilibre de complecși***. Combinațiile complexe se caracterizează prin mare stabilitate în soluție apoasă, în sensul că prin dizolvare în apă nu se descompun în componentele de ordinul întîi.

---

* vezi cap. 9-Combinații coordinative

Scanned with OKEN Scanner

Combinațiile complexe se dizolvă în apă asemeni electroliților, disociind în ioni.

Exemplu: $K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + Fe[(CN^-)_6]^{3-}$

Ionii complecși sînt stabili, însă în timp ei pot disocia în continuare punînd în libertate ionul generator de complex și liganzi:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$$

Această disociere este un proces reversibil, deci se poate aplica legea echilibrului chimic.

$$K = \frac{[Fe^{3+}][CN]^{-6}}{Fef(CN)_6^{3-}] } \qquad (7.76)$$

K — constantă de disociere a ionului complex care se numește constantă de instabilitate ($K_{inst.}$).

Cu cît $K_{inst.}$ are o valoare mai mare, cu atît combinația complexă este mai puțin stabilă.

Aplicînd legea echilibrului chimic pentru reacția de formare a unui ion complex.

$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$$

$$K = \frac{Fe(CN)_6^{3-}}{[Fe^{3+}][CN]^{-6}} \qquad (7.77)$$

În acest caz K — constantă de stabilitate

$$K_{inst.} = \frac{1}{K_{stab.}} \qquad (7.78)$$

Stabilitatea unui ion complex se apreciază în general prin constanta de instabilitate. Din valoarea acestei constante se pot efectua calcule privind concentrația diferiților componenți ai complecșilor.

Tabelul 7.7

Constante de instabilitate a unor complecși.

Ionul complex	$K_{inst.}$	Ionul complex	$K_{inst.}$	Ionul complex	$K_{inst.}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$9{,}5 \cdot 10^{-8}$	$[Co(CN)_4]^{2-}$	$8{,}0 \cdot 10^{-20}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	$[Cd\ Cl_4]^{2-}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	$[Fe(CNS)_5]^{2-}$	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-19}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[Pb\ I_4]^-$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$	$[Cu\ Cl_4]^{2-}$	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{-37}
$[Pb\ Cl_4]^-$	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}8 \cdot 10^{-9}$
$[Hg\ I_4]^{2-}$	$5{,}1 \cdot 10^{-31}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$5{,}0 \cdot 10^{-28}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-16}$
$Hg(CN)_4]^{2-}$	10^{-41}	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7{,}8 \cdot 10^{-36}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Cunoscînd $K_{inst} = 10^{-21}$ a complexului $[Ag(CN)_2]^-$ să se calculeze concentrația ionilor Ag^+ și CN^- dintr-o soluție $10^{-2}m$ de $K[Ag(CN)]_2$

Rezolvare.

Disocierea ionului complex:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

Se aplică legea echilibrului chimic

$$K_i = \frac{[Ag^+]\,[CN]^{-2}}{[Ag(CN)_2]}$$

Se notează: $[Ag^+] = [CN^-] = x$

$$K_i = \frac{x \cdot (2x)^2}{0{,}01 - x} = 10^{-21}$$

Întrucît x este foarte mic în raport cu 0,01, se poate neglija la numitor:

$$x.(2x)^2 = 10^{-21}.10^{-2}$$

$$4x^3 = 10^{-23}$$

$$x = 1{,}36 \cdot 10^{-8}$$

Deci:

$$[Ag^+] = 1{,}36.10^{-8} \text{ ion-g/l}$$

$$[CN^-] = 2 \times 1{,}36.10^{8} \text{ ion-g/l.}$$

Exerciții propuse.

1. Care din următorii ioni complecși este mai stabil și de ce?

$$[Ni(CN)_4]^{2-};\ [Hg(CN)_4]^{2-};\ [Cu(CN)_4]^{3-};\ [Co(CN)_4]^{2-};$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-};\ [Ag(CN)_2]^{2-};\ [Cd(CN)_4]^{2-}.$$

2. Care sînt expresiile pentru $K_{inst.}$ și $K_{stab.}$ ale următorilor ioni complecși:

$$[Ag(NH_3)_2]^+;\ [Cd(NH_3)_4]^{2+};\ [Cu(NH_3)_4]^{2+};\ Ni(NH_3)_4^{2+};$$
$$[FeCl_4]^-;\ [PbCl_4]^{2-};\ [PbI_4]^{2-};\ [HgI_4]^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

3. Cunoscînd constanta de instabilitate a complexului $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_{inst.} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$, să se calculeze concentrațiile produselor de disociere a ionului complex din soluțiile:

a) 0,1 *m* $[Ag(NH_3)_2]Cl$
b) 0,01 *m* $[Ag(NH_3)_2]Cl$ și 0,02 *m* NH_3

R. a) $Ag^+ = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ ion-g/.;
b) $Ag^+ = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ ion-g/l.

4. Se barbotează pînă la saturare H_2S într-o soluție 0,1 *n* de $K_2[Cd(CN)_4]$ și 0,3 *m* în ioni CN^-. Cunoscînd valorile:

$$P_{s\,CdS} = 4 \cdot 10^{-29};\ K_{inst.} = 10^{-17}.$$

Să se arate dacă se formează precipitat de CdS.

Indicație.

	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	+ CN^-	Cd^{2+}	+ $4CN^-$	+ CN^-
inițial	0,1	0,3	—	—	—
după disociere	$0{,}1-x$	—	x	$0{,}3+4x$	0,3

Se va compara $[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}]$ cu $P_{s\,CdS}$

$$[S^{2-}] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l}$$

4. Folosind valorile constantelor de instabilitate din tabelul 7.7. Să se arate dacă la 100 cm^3 soluție ce conține ioni Ag^+ și Cu^{2+} în concentrație 10^{-2} *m* din fiecare se adaugă 10 cm^3 soluție de amoniac ($\rho = 0{,}954$ g/cm^3) se formează ambii complecși.

R. Da.

Scanned with OKEN Scanner

8. Structura atomilor. Sistemul periodic. Legătura chimică.

8.1. Structura atomilor

8.1.1. *Generalităţi. Modele atomice. Numere cuantice*

Atomul este format dintr-un nucleu în care sînt concentrate toate sarcinile pozitive şi aproape toată masa şi din electroni ce se rotesc în jurul nucleului pe diferite orbite.

Au fost propuse mai multe modele atomice, însă primul model dinamic fundamentat ştiinţific este modelul atomic a lui Niels Bohr (1913), valabil numai pentru cel mai simplu atom, atomul de hidrogen.

Acest model dinamic porneşte de la ideea că atomul este indefinit stabil în timp, fără să emită energie, iar dacă emite sau absoarbe energie, aceasta ia numai anumite valori, ce corespund liniilor caracteristice din spectru. Din această cauză Bohr apelează la teoria lui Max Planck, conform căreia energia este şi ea discontinuă, ca şi masa, fiind alcătuită din cuante elementare $h\nu$, a căror mărime depinde de frecvenţa ν la care se produce emisia sau absorbţia de energie; h fiind o constantă universală, constanta lui Planck, reprezentînd cuanta elementară de acţiune ($6{,}2559.10^{-34}$ j·s).

Pe baza acestor idei, Bohr emite următoarele postulate care stau la baza modelului său atomic.

1. Electronii în atomii neexcitaţi se mişcă în cîmpul nucleului fără să absoarbă sau să emită energie, pe anumite orbite permise circulare, staţionare.

2. În atomii excitaţi se produc mişcări discontinuie ale electronilor, care au loc cu absorbţie sau emisie de cuante de energie.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultă că electronul se rotește în jurul nucleului, numai pe acele orbite care satisfac în același timp două condiții:

a) *condiția de echilibru dinamic al electronului*, pe o orbită circulară, staționară, care constă din egalitatea forței centrifuge cu forța de atracție coulombiană:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r^2} \tag{8.1}$$

unde:

ε_0 este permitivitatea vidului $\varepsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c^2} = 8{,}85417 \cdot 10^{-12}$ Farad/m

m — masa electronului ($m = 9{,}10984 \cdot 10^{-31}$ kg);

e — sarcina electronului ($e = 1{,}60201 \cdot 10^{-19}$ C).

b) *condiția de cuantificare*

Ca o noutate față de prevederile fizicii clasice și în contradicție cu aceasta, Bohr aplică atomului de hidrogen ideea cuantificării energiei. Momentul cinetic al electronului, care se mișcă pe orbite staționare, permise în jurul nucleului, raportat la întreaga orbită, este un multiplu întreg n al cuantei lui Planck, h (unde, $n = 1, 2, 3 \ldots$ șirul numerelor naturale întregi).

Relația de cuantificare devine:

$$mv2\pi r = nh$$

sau

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \tag{8.2}$$

În conformitate cu aceste condiții de cuantificare, *mărimea razei permise* electronului este dată de relația:

$$r = n^2 \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m\, e^2} \tag{8.3}$$

Raza primei orbite, orbita fundamentală, de cea mai joasă energie, va fi:

$$r_1 = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m c^2} = 0{,}529 \cdot 10^{-10}\ \text{m} \tag{8.4}$$

Pornind de la aceleași relații, prin calcule simple se deduce relația pentru *viteza electronului* în atom:

$$v = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h} \cdot \frac{1}{n} \tag{8.5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci, viteza electronului corespunzătoare stării fundamentale, $n = 1$, va fi:

$$v_1 = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h} = 2{,}18 \cdot 10^6 \ \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \tag{8.6}$$

Energia totală a electronului pe o orbită permisă (E_t) este dată de suma energiei cinetice (E_c) și a energiei potențiale (E_p):

$$E_t = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{8.7}$$

Semnul minus pentru energia potențială (ca și pentru energia totală) rezultă din condițiile de normare care s-au făcut, considerînd că electronul în atom se află într-o groapă de potențial, energia lui maximă egală cu 0, corespunde electronului scos din atom, cînd $n = \infty$ și $r_n = \infty$.

Înlocuind în relația (8.7) raza și viteza prin relațiile (8.3) și respectiv (8.5) obținem expresia energiei totale a electronului:

$$E = -\frac{m \cdot e^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \tag{8.8}$$

Modelul lui Bohr permite calcularea frecvențelor liniilor spectrului optic al atomului de hidrogen. La excitarea atomului de hidrogen (absorbție de energie) electronul efectuează un salt între o orbită inițială caracterizată prin numărul cuantic n_I și o orbită finală caracterizată prin numărul cuantic n_{II}.

Starea excitată durează circa 10^{-8} s, timp după care are loc tranziția electronului pe un nivel energetic inferior, însoțită de emisia unei cuante de energie corespunzătoare, tranziție reflectată de apariția unei linii spectrale bine definite. Diferența de energie dintre cele două stări, ΔE, reprezintă deci, cuanta de energie absorbită sau emisă, cînd saltul se face spre nucleu:

$$\Delta E = E_{II} - E_I = h\nu \tag{8.9}$$

$$E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right) \tag{8.10}$$

$$E = R\,hc\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right) \tag{8.11}$$

unde, R — constanta lui Rydberg ($1{,}097373 \cdot 10^{-7}$ m^{-1}).

$$R = \frac{m\,e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$E = E_i \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right) \tag{8.12}$$

unde:

E_i este energia de ionizare a hidrogenului ($n_I = 1$ și $n_{II} = \infty$);
E_i — $R\,hc \simeq 13{,}6$ eV $\simeq 2{,}188 \cdot 10^{-18}$ j.

Cunoscînd energia se poate calcula frecvența:

$$\gamma = \frac{\Delta E}{h} = R\,c \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right) \tag{8.13}$$

sau numărul de undă:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = \frac{E}{h\,c} = R \left(\frac{1}{n_I} - \frac{1}{n_{II}^2} \right) \tag{8.14}$$

În fig. 8.1 este redată corelația între liniile spectrale seriile spectrale și tranzițiile electronului pe diverse nivele de energie după teoria lui Bohr, pentru atomul de hidrogen.

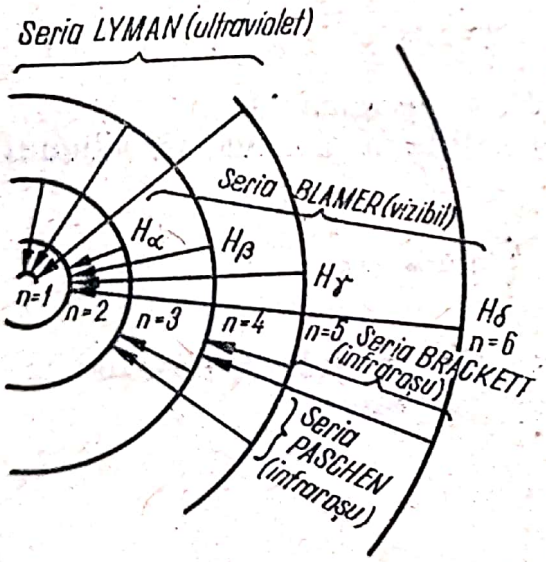


Fig. 8.1. Emisia liniilor prin tranziții electronice și formarea seriilor spectrale ale hidrogenului (după Bohr).

În mecanic aondulatorie, orbitele electronice — concepute ca net definite în teoria lui Bohr — sînt înlocuite prin funcții de probabilitate, printr-o distribuție în timp a sarcinilor electrice, într-un nor electronic difuz. Electronul este considerat ca o sarcină punctiformă, căreia, conform principiului incertitudinii a lui Heisenberg, nu i se poate determina în același timp poziția și viteza, dar i se poate prevedea posibilitatea ca să se găsească într-o anumită regiune din jurul nucleului.

Schrödinger (1926), pornind de la conceptul ondulatoriu al electronului, a stabilit o ecuație, numită ecuație de undă. Aceasta descrie starea electronului în atom, legînd prin intermediul unei „funcții de undă Ψ", coordonatele în spațiu ale electronului energia totală E_t și cea potențială E_p, pe care acesta le posedă.

Scanned with OKEN Scanner

În coordonate carteziene ecuația lui Schrödinger este de forma:

$$\frac{\partial \Psi^2}{\partial x^2} + \frac{\partial \Psi^2}{\partial y^2} + \frac{\partial \Psi^2}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - E_p)\Psi = 0 \qquad (8.15)$$

sau simplificat, folosind „operatorul laplacian":

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - E_p)\Psi = 0 \qquad (8.16)$$

Prin interpretarea soluțiilor ecuației lui Schrödinger, chimistul dispune de modele fizice concrete, pe baza cărora să-și poată reurezenta edificiile atomice ale substanțelor.

Potrivit ecuației de undă, electronul nu are traiectorii precise. Unda staționară electronică are maxime și minime. Electronul se mișcă foarte rapid undeva în spațiul care înconjoară nucleul;

Pentru a putea defini totuși starea electronului în atom, se recurge la înlocuirea determinismului cauzal din teoria clasică cu prevederi de probabilitate.

Atomul trebuie imaginat ca avînd un nucleu înconjurat de un nor electronic. Probabilitatea de a găsi electronul într-un element de volum dV este dată de produsul $|\Psi^2|dV$; unde $|\Psi|^2$ indică densitatea norului electronic la un moment dat, într-un anumit punct al spațiului

$$dP = |\Psi|^2 \, dV = \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV \qquad (8.17)$$

(deoarece funcția de undă poate fi reală și imaginară).

Probabilitatea ca electronul să se găsească la momentul t în volumul V este dată de integrala:

$$P(V, t) = \int_v |\Psi|^2 \, dV = \int_v \Psi\Psi^* \, dV$$

Probabilitatea de a întîlni electronul în spațiul exterior devine certitudine cînd se satisface condiția de normare:

$$\int_\infty \Psi\Psi^* \, dV = 1 \qquad (8.18)$$

Astfel mecanica cuantică substituie noțiunea de traiectorie a electronului considerată ca orbită plană, cu noțiunea de nor electronic, cu densitate de probabilitate mai mare sau mai mică într-un punct dat. Din motive intuitive ne folosim în continuare de noțiunea de orbitali, înțelegînd prin aceștia regiuni în jurul nucleului în care probabilitatea de a întîlni electroni este maximă (densitate maximă a norului electronic).

Scanned with OKEN Scanner

Din rezolvarea ecuației de undă a lui Schrödinger putem afla mărimea, forma și orientarea oribitalilor. Starea electronului în atom fiind determinată de patru numere cuantice, cuantificarea impunîndu-se de la sine în rezolvarea ecuației lui Schrödinger.

n — numărul cuantic principal poate lua valorile 1, 2, 3 ... ($n \in N^*$) și determină energia și amplasarea (depărtarea de nucleu) a nivelelor (straturilor) electronice. Pentru fiecare valoare, n, a numărului cuantic principal se obțin n^2 soluții matematice ale ecuației lui Schrodinger. Fiecare din cele n^2 soluții corespunde unei stări energetice a electronului, unei funcții de undă orbitale, sau pe scurt unui orbital atomic. Deci, numărul maxim de orbitali corespunzător unui nivel energetic n, este n^2.

b — numărul cuantic azimutal (sau secundar), determină forma spațială a orbitalilor (simetria orbitalilor). Pentru un n dat, l, poate lua valorile: 0, 1, 2 ... $(n-1)$ deci $\{l \in N,\ 0 \leqslant l \leqslant n-1\}$

Un nivel este scindat în l subnivele separate, notate cu s, p, d, f, g, corespunzător valorilor lui l.

m — numărul cuantic magnetic, determină orientarea în spațiu a orbitalilor (aflați într-un cîmp magnetic exterior). El ia toate valorile întregi de la -1 la $+1$ trecînd prin 0. Numărul cuantic magnetic, m, reprezintă numărul de orbitali de egală energie (degenerați) corespunzători unui subnivel l. Într-un cîmp magnetic exterior intens, această degenerare dispare, apărînd o sciziune a subnivelului l corespunzător (se pune în evidență în cazul spectrelor fine) fig. 8.2.

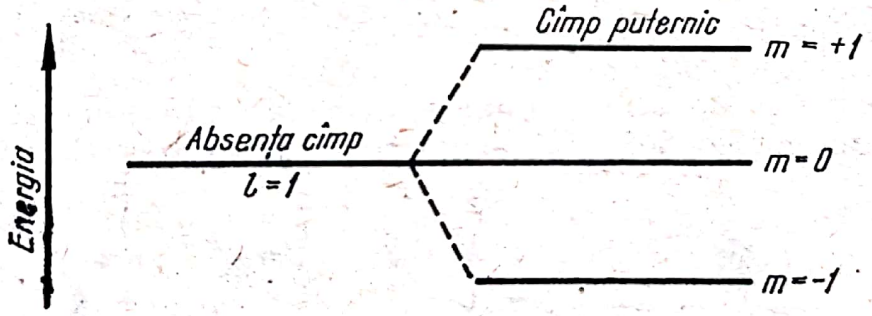


Fig. 8.2. Indicarea degenerării orbitalilor p într-un cîmp magnetic exterior intens

s — numărul cuantic de spin caracterizează mișcarea de rotație a electronului, în jurul axei proprii, deosebind cei 2 electroni care ocupă un orbital. Poate lua valorile $\pm 1/2$.

8.1.2. Orbitali atomici

Soluțiile funcției de undă Ψ diferă după valorile luate de numerele cuantice n, l și m. Astfel din soluția funcției de undă pentru $n = 1$, $l = 0$ și $m = 0$ (Ψ_{100}) rezultă că orbitalul 1s (ca și toți orbitalii s) are o

simetrie sferică cu nucleul plasat în centrul atomului (fig. 8.3) în cazul atomului de hidrogen probabilitatea de a găsi electronul în interiorul sferei este de 90%.

Orbitalii $1s$, $2s$, $3s$ ... ș.a.m.d. diferă numai prin dimensiunea lor, determinată de numărul cuantic principal n, care ia respectiv valorile 1, 2, 3 ...

Orbitalii s se găsesc în toate nivelele și constituie singurul orbital din nivelul K. În fiecare nivel există un singur orbital s ($2 \cdot 0 + 1 = 1$). În fiecare nivel orbitalul s (avînd $l = 0$) este de cea mai joasă energie. Fiind de simetrie maximă nu se pune problema orientării în spațiu, în prezența unui cîmp magnetic exterior, $m = 0$.

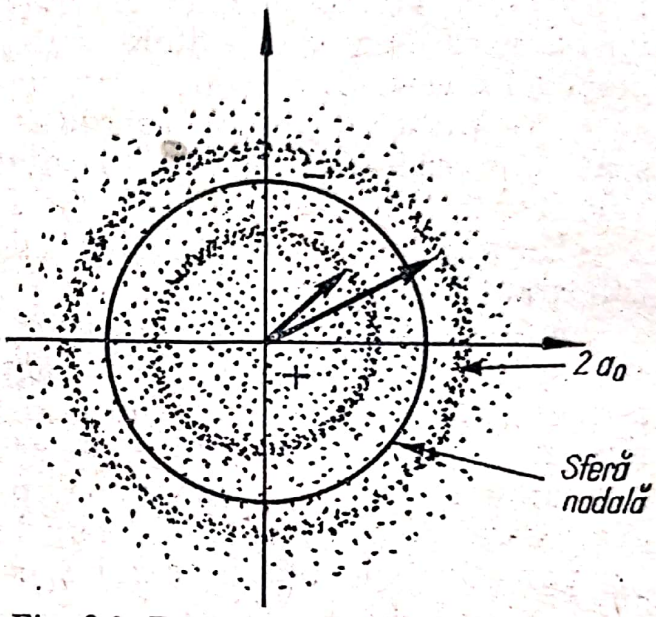


Fig. 8.3. Reprezentarea norului electronic $2s$;

Pentru valorile lui $l > 0$ apar simetrii mai complicate, orbitalii fiind întretăiați de plane nodale, ceea ce face că funcția de undă să se anuleze în dreptul nucleului. Cînd $l = 1$ se obține simetria celor 3 orbitali p_x, p_y, p_z, distribuiți în cele trei direcții ale axelor de coordonate, (deci formează între ei unghiuri de 90°), nucleul fiind în origine. Orbitalii p sînt compuși din doi lobi identici așezați de o parte și de alta a unui plan nodal care trece prin centrul nucleului atomic (fig. 8.4). În planul nodal densitatea electronică este

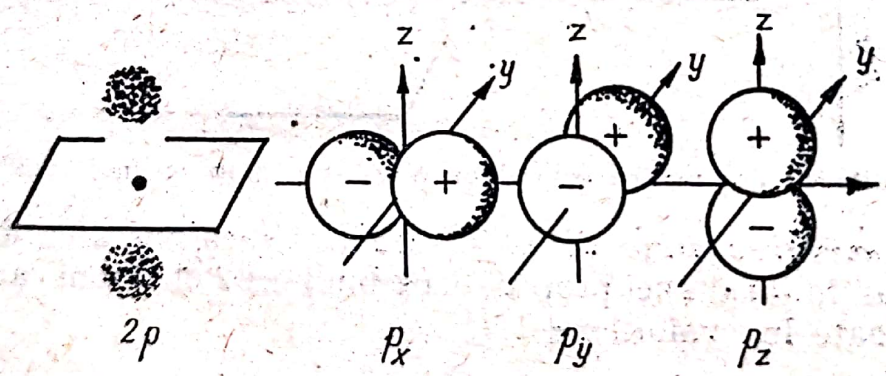


Fig. 8.4. Forma și orientarea orbitalilor $2p$ în raport cu axele de referință.

nulă. Semnele + și — pe lobii orbitalilor au rolul de a arăta discordanța de fază dintre regiunile situate de o parte și de alta a planului nodal.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru $l = 2$ se obțin orbitali d formați din 4 lobi separați între ei prin două planuri nodale, perpendiculare între ele.

Orbitalii d sînt în număr de: $2l + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$. Cei 5 orbitali se împart din motive de asemănare în două subgrupe:

a) d_ε : dxy, dyz, dzx (fig. 8.5) așezați de-a lungul bisectoarelor celor patru unghiuri drepte pe care le fac cele două axe de coordonate care definesc planul ce conține axele orbitalilor respectivi; și

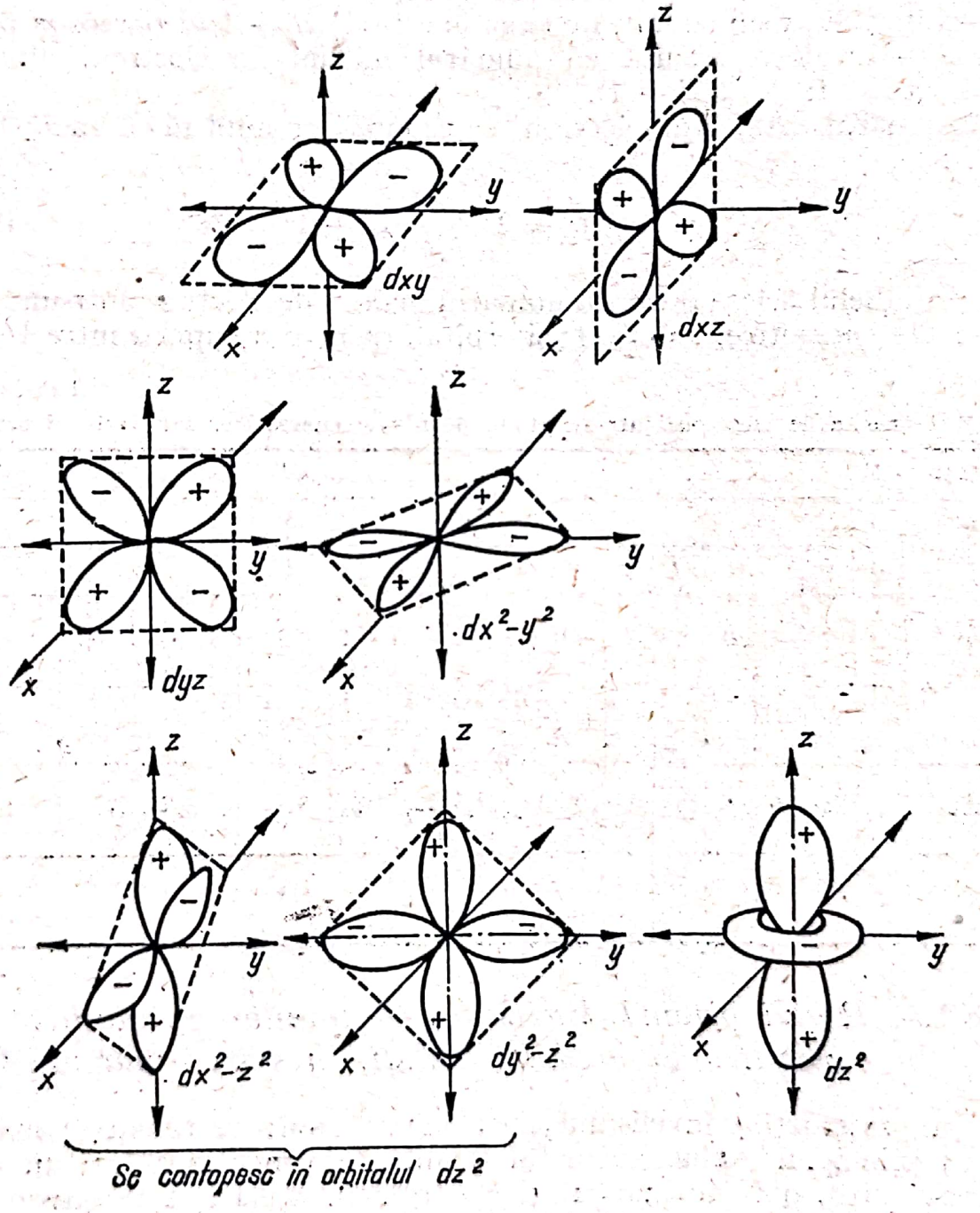


Fig. 8.5. Orbitali 3 d.

b) $d\gamma$: $dz^2 - y^2$ și dz^2 (rezultat din contopirea orbitalilor analogi dz^2-x^2 și dz^2-y^2).

8.1.3. *Numărul maxim de electroni*

Conform principiului excluziunii a lui Pauli, într-un orbital nu pot exista decît maximum 2 elctroni și aceștia de spin opus. Știind că numărul de orbitali dintr-un subnivel energetic este de $2l + 1$ (deoarece m poate lua $2l + 1$ valori) rezultă că numărul maxim de electroni dintr-un substrat va fi de $2(2l + 1)$.

Numărul maxim de electroni corespunzător unui nivel energetic n va fi:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2 \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l + 1) = 2n^2 \qquad (8.19)$$

În tabelul 8.1 se prezintă numărul maxim de electroni într-un atom pe nivele energetice, subnivele și orbitali (pentru n cuprins între 1 și 3).

Tabelul 8.1.

Numărul maxim de electroni într-un atom, pe nivele energetice, subnivele și orbitali.

Strat	K	L				M								
n	1	2				3								
l	0	0	1			0	1			2				
m	0	0	−1	0	+1	0	−1	0	+1	−2	−1	0	+1	+2
s	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$
simbol	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$3s$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	$3d_{xy}$	$3d_{yz}$	$3d_{xz}$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{z^2}$
$2n^2$	2	8				18								

8.1.4. *Reguli privind distribuția electronilor pe nivelele energetice ale atomilor izolați, în stare fundamentală*

În construcția învelișului electronic, trebuie să ținem seama de:

a) principiul excluziunii a lui Pauli, conform căruia într-un atom nu pot exista doi sau mai mulți electroni în aceiași stare energetică, ei trebuie să difere cel puțin prin numărul cuantic de spin;

Scanned with OKEN Scanner

b) regula „sumei $n + l$ minim", conform căreia orbitalii se completează în ordinea valorii minime pentru suma $n + l$, iar cînd aceleași valori îi corespund mai multe posibilități se acordă prioritate orbitalului pentru care n are valoare minimă. Exemplu, pentru $n + l = 5$ există 3 posibilități: $3 + 2$, $4 + 1$ și $5 + 0$, iar ordinea completării va fi: $3d$, $4p$, $5s$. (tabelul 8.2).

Tabelul 8.2

Regula $(n + l)$

Suma $(n + l)$	n	l	Substrat	Condiția este ca:
1	1	0	$1s^2$	
2	1	1	nu	$l < n$
	2	0	$2s^2$	
3	1	2	nu	$l < n$
	2	1	$2p^6$	
	3	0	$3s^2$	
4	1	3	nu	$l < n$
	2	2	nu	$l < n$
	3	1	$3p^6$	
	4	0	$4s^2$	
5	1	4	nu	$l < n$
	2	3	nu	$l < n$
	3	2	$3d^{10}$	
	4	1	$4p^6$	
	5	0	$5s^2$	
6	1	5	nu	$l < n$
	2	4	nu	$l < n$
	3	3	nu	$l < n$
	4	2	$4d^{10}$	
	5	1	$5p^6$	
	6	0	$6s^2$	
7	1	6	nu	$l < n$
	2	5	nu	$l < n$
	3	4	nu	$l < n$
	4	3	$4f^{14}$	
	5	2	$5d^{10}$	
	6	1	$6p^6$	
	7	0	$7s^2$	

c) regula lui Hund, care se referă la subnivelele pentru care $l = 0$, deci care conțin mai mulți orbitali de egală energie. Regula lui Hund precizează că orbitalii degenerați (de egală energie) p, d și f se completează mai întîi pe rînd cu cîte un electron de spin paralel (semicompletarea orbitalilor) după care treptat se cuplează electronii de pe fiecare

Scanned with OKEN Scanner

orbital. Reprezentînd orbitalii prin liniuțe ordinea de completare a subnivelelor p și d este cea din fig. 8.6.

Această regulă mai poartă denumirea de „principiul multiplicității maxime", adică a numărului maxim de electroni necuplați. Aranjarea aceasta este mai stabilă din punct de vedere energetic.

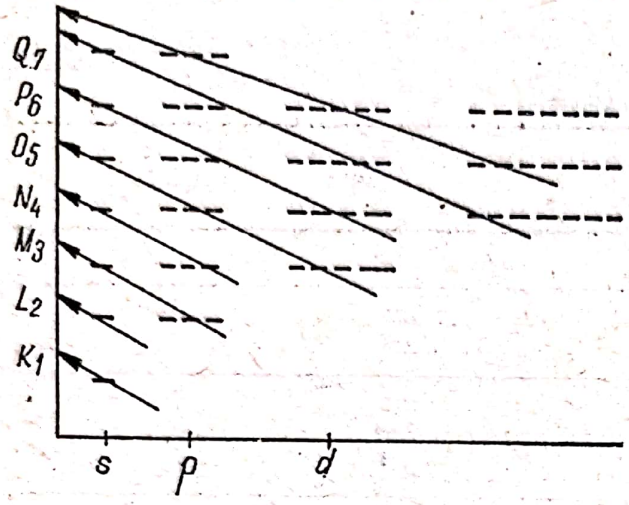


Fig. 8.6. Ordinea de completare a orbitalilor cu electroni.

Ca o consecință se tinde să se atingă starea de semicompletare cu electroni a unui subnivel. Ex.: 24 Cr: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$.

Starea de minimă energie, deci de stabilitate maximă, este dată de completarea întregului subnivel cu electroni cuplați. Exemple:

10 Ne $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

29 Cu $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1\ 3d^{10}$

La elementele grele se constată o inversare energetică între nivele $(n-1)d$ și ns. Astfel, dacă la completarea electronului distinctiv se respectă cerințele sumei $n+l$, în atomii mai grei, din cauza condițiilor de atracție și ecranare apare o rearanjare a succesiunii energetice a nivelelor, astfel că ele urmează șirul numerelor cuantice principale n, iar în cadrul acestora șirul crescător pentru valorile pe care le ia l.

În felul acesta în exemplele mai sus menționate succesiunea electronilor va fi:

24 Cr $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ și

29 Cu $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$

iar electronul care se îndepărtează cel mai ușor va fi unul $4s$ și nu $3d$, deși aceasta s-a înscris ca electron distinctiv, al 24-lea la crom și respectiv al 29-lea la atomul de cupru.

8.1.5. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

Să se reprezinte așezarea electronilor pe straturi și substraturi în atomul de fluor ($Z = 9$).

R. $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ sau [He] $2s^2\ 2p^5$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 2.

Să se arate repartiția electronilor în atomul de N. Să se arate ce tipuri de legături poate forma:

Formula electronică: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ sau [He] $2s^2\ 2p^3$. Poate forma 3 covalențe deoarece are trei electroni necuplați în substratul $2p$, și o covalență coordinativă la care participă perechea de electroni din substratul $2s$. (fig. 8.7).

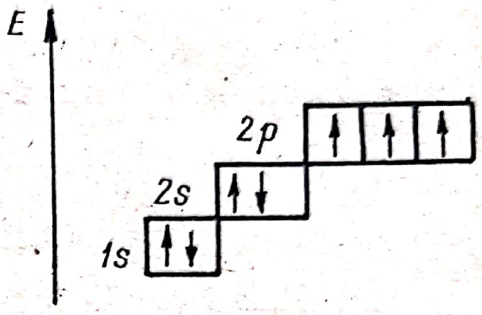


Fig. 8.7. Structura electronică a azotului.

Exemplul 3.

Să se reprezinte configurația învelișurilor electronice la atomul de V ($Z = 23$).

$$1s^1\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$$

Ținînd seama de regula: $n + l$ minim se completează $4s$ cu 2 electroni înainte de $3d$.

Exemplul 4.

Prin ce diferă configurația electronică a unui atom cu numărul de ordine Z, de cea a elementului precedent $(Z - 1)$.

R. Conform principiului ocupării succesive a orbitalilor cu electroni rezultă că un atom cu numărul de ordine Z are o configurație electronică identică cu a elementului precedent $(Z-1)$, de care diferă numai prin locul electronului suplimentar, numit *electron distinctiv*.

8.1.6. *Exerciții propuse*

1. Calculați energia de ionizare a atomului de hidrogen în eV.

R. 13,6 eV.

2. Calculați lungimea de undă a radiației emise cînd un electron sare de pe orbita $n = 3$ pe cea cu $n = 2$.

R. 656,5 nm

3. Să se calculeze, pe baza teoriei lui Bohr, raza orbitei unui electron de pe nivelul $n = 3$.

R. 0,477 nm

4. Să se calculeze raza orbitei a n — a a atomului de hidrogen dacă se știe că tranziția electronului de pe orbita n pe orbita $n_1 = 2$, este însoțită de emisia unei radiații cu lungime de undă $\lambda = 4\,830$ A.

R. 8 A.

Scanned with OKEN Scanner

5. Ce unghiuri formează între ei cei trei orbitali p. Motivați răspunsul.

R. 90°, sînt îndreptați în lungul celor 3 axe.

6. Care este ordinul de degenerare al orbitalilor f?

R. $2l + 1 = 2 \cdot 3 + 1 = 7$ orbitali.

7. Arătați cele 4 numere cuantice pentru fiecare electron din atomul de neon (sub formă de tabel).

8. Să se calculeze numerele cuantice l, m, s, pentru electronii ce se găsesc pe nivelul $n = 4$. Să se determine numărul maxim de electroni pe acest nivel și pe fiecare subnivel.

9. Folosind regula lui Hund, să se explice așezarea electronilor pe nivele și subnivele în elementele: O și F.

10. Ținînd seama de regula lui Hund și de regula $(n + l)$, să se arate schematic distribuția electronilor pe nivelele și subnivelele atomului de Ti $(Z = 22)$.

11. Să se arate distribuția electronilor pe nivele și subnivele în atomii de: Mn, Fe, Co, Ni.

12. Să se arate distribuția electronilor pe nivele și subnivele energetice la ionii: Cu^+, Cu^{2+}, Na^+, F^-, I^-.

13. Să se arate distribuția electronică pe nivele și subnivele energetice la ionii: Fe^{2+} și b Fe^{3+}. Care din cei doi ioni este mai stabil?

R. Fe^{2+} $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$

Fe^{3+} $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$ stabilitate prin semicompletare $3d^5$.

14. Popularea cu electroni a nivelelor energetice (în ordine crescătoare) a atomului unui element este: $2 \cdot 8 \cdot 18 \cdot 32 \cdot 14 \cdot 2$. Se cere:

a) configurația electronică a elementului pe nivele și subnivele;

b) să se indice locul elementului în sistemul periodic (perioada, grupa și subgrupa); denumirea elementului;

c) proprietăți fizice deosebite ale acestui element.

15. Pe baza repartiției electronilor, să se explice marea asemănare a proprietăților chimice a lantanoidelor.

16. Metalele alcaline sînt reducători foarte energice. În ce legătură este această proprietate cu structura lor atomică?

17. Știind că halogenii au pe ultimul strat 7 electroni, să se arate ce rol pot juca într-un sistem redox.

Scanned with OKEN Scanner

18. Care este factorul distinctiv al configurației electronice în următoarele cazuri:
a) grupa a II-a principală;
b) halogenii;
c) grupa zero (gazele rare);
d) elementele tranziționale.

19. Care este formula configurației electronice a următoarelor tipuri de elemente.
a) metale tipice;
b) nemetale tipice;
c) elemente tranziționale;
d) lantanoide.

20. Indicați numerele cuantice ale electronului distinctiv, pentru elementul cu $Z = 17$.

21. Să se reprezinte grafic repartiția electronilor pe ultimul nivel energetic la atomii de S și Cl. Ce stări de oxidare pot avea aceste elemente în combinațiile lor? Dați răspunsul prin reprezentarea grafică.

22. Să se explice de ce oxigenul are număr de oxidare constant II — iar sulful, din aceiași grupă, prezintă și stări de oxidare IV și VI.

23. Să se verifice regula $(n + l)$ la elementele din perioada a IV-a.

24. Să se explice regula $(n + l)$ pentru valoarea 6 a sumei.

25. Să se calculeze numerele cuantice ale electronului distinctiv pentru elementul cu $Z = 19$.

8.2. Legea deplasării radioactive

8.2.1. *Generalități*

Legea deplasării radioactive (Fr. Soddy-K. Fayans, 1913) se referă la dezintegrările α și β ale elementelor radioactive.

a) printr-o dezintegrare α, un element radioactiv se transformă într-un nou element, cu număr de ordine mai mic cu 2 unități și cu număr de masă mai mic cu 4 unități (și plasat în sistemul periodic cu două căsuțe mai la stînga):

$$ {}^{A}_{Z}E_1 \xrightarrow{\alpha} {}^{A-4}_{Z-2}E_2 + {}^{4}_{2}\mathrm{He} $$

$$ {}^{226}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow{\alpha} {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} $$

Scanned with OKEN Scanner

b) printr-o dezintegrare β, un element radioactiv se transformă într-un nou element, cu număr de masă practic neschimbat și cu număr de ordine mai mare cu o unitate (și plasat în sistemul periodic cu o căsuță mai la dreapta):

$$^{A}_{Z}E_1 \xrightarrow{\beta} {}^{A}_{Z+1}E_2 + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{227}_{89}Ac \longrightarrow {}^{227}_{90}RaAc + {}^{0}_{-1}e$$

NOTA Legea conservării se aplică și reacțiilor nucleare: suma numerelor de ordine, respectiv suma numerelor de masă, din cei doi membri ai ecuațiilor reacțiilor nucleare, este aceiași.

Explicația deizntegrării a fost dată de teoria protono-neutronică a nucleului atomic (W. Heisemberg-D.D .Ivanenco, 1932).

Printre altele, teoria stabilește că nucleonii se pot transforma, unul în altul, conform schemelor:

$$^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e \text{ și } {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e$$

cea de a doua reacție folosind la explicarea dezintegrării.

8.2.2. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

Cîte particule α și β pierde izotopul $^{237}_{93}Np$ pentru a se transforma în izotopul $^{225}_{89}Ac$?

Rezolvare.

Dezintegrarea β nu afectează (practic) numărul de masă deci (237—225): 4 = 3, adică se pierd $3\alpha \cdot Z$ ajunge la $93-3 \times 2 = 87$ și pentru a ajunge la $Z = 89$, se pierd 2β.

Exemplul 2.

Transformarea $^{237}_{89}Ac$ în emanație (radon) are loc după schema:

$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow{\beta} RaAc \xrightarrow{\alpha} AcX \xrightarrow{\alpha} EmAc.$$

Să se arate pentru fiecare termen al șirului: Z, A și simbolul izotopului din sistemul periodic.

Rezolvare.

$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow{\alpha} {}^{227}_{90(Th)}RaAc \xrightarrow{\alpha} {}^{223}_{88(Ra)}AcX \xrightarrow{\alpha} {}^{219}_{86}EmAc$$

Scanned with OKEN Scanner

8.2.3. *Exerciții propuse*

1. Izotopul cărui element din sistemul periodic se obține prin pierderea de către $^{242}_{90}Th$ a 5 particule α și 2 particule β?

R. $^{212}_{82}Pb$.

2. Cîte particule α și β trebuie să piardă izotopul $^{203}_{82}Pb$ pentru a se transforma în $^{200}_{80}Hg$?

R. 2α și 2β.

3. În ce grupă a sistemului periodic trebuie plasat izotopul care se obține din $^{232}_{90}Th$, prin pierderea a 4 particule α și 2 particule β? Caracterizați acest element.

R. în gr. VI a.

4. Cărei grupe a sistemului periodic aparține elementul care se obține din izotopul $^{238}_{92}U$, prin pierderea a 2 particule α și 2 particule β?

R. gr. VI a.

5. Să se afle locul în sistemul periodic și numărul de masă al elementului format din Ra, prin pierderea a 4 α și 2 β.

R. $^{210}_{82}Pb$

6. Unul din produsele intermediare ale dezintegrării Th, este toronul ($Z = 86$, $A = 220$). Cîte particule α și β trebuie să piardă Th pentru a se transforma în toron?

R. 3α și 2β.

7. În șirul radioactiv U—Ra:

$$^{238}_{92}U_1 \xrightarrow{\alpha} Ux_1 \xrightarrow{\beta} Ux_2 \xrightarrow{\beta} U_{II} \xrightarrow{\alpha} I_0 \xrightarrow{\alpha} Ra$$

Să se arate pentru fiecare termen al șirului: Z, A și simbolul izotopului din sistemul periodic.

8. În șirul radioactiv Pu—Ra:

$$^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta} Am \xrightarrow{\alpha} Np \xrightarrow{\alpha} Pa \xrightarrow{\beta} U \xrightarrow{\alpha} Th \xrightarrow{\alpha} Ra$$

Să se arate pentru fiecare termen al șirului: Z, A și simbolul izotopului in sistemul periodic.

9. În șirul radioactiv *Uy*—Em:

$$^{231}_{90}Uy \xrightarrow{\beta} Pa \xrightarrow{\alpha} Ac \xrightarrow{\alpha} RaAc \xrightarrow{\alpha} AcX \xrightarrow{\alpha} Em$$

Să se arate pentru fiecare termen al șirului: Z, A și simbolul izotopului din sistemul periodic.

Scanned with OKEN Scanner

10. Prin emisia a 3 particole α și a 2 particole β din $^{238}_{92}U$, se obține izotopul unui element. Care este acest element, ce loc ocupă în sistemul periodic? Ce grupă și perioadă?

8.3. Izotopii

8.3.1. *Generalități*

Descoperirea fenomenului izotopiei (1905, E. Rutherford și Fr. Soddy) a avut la bază observația că ultimii termeni ai primelor serii radioactive, constituie atomi (cu număr de masă diferit) ai aceleiași specii chimice — plumbul.

Izotopii sînt atomi ai aceluiași element și se caracterizează prin:

— același număr atomic Z, același înveliș electronic și ocupă aceeași căsuță a sistemului periodic;

— proprietăți chimice identice (cu excepția izotopilor H, care diferă și din punct de vedere chimic);

— au unele proprietăți fizice identice (de ex. *spectrele*) diferă însă prin numărul de masă A (izotopii radioactivi diferă și prin unele proprietăți radioactive, ca de exemplu, *perioada de dezintegrare*);

— au numere de masă întregi (*regula lui F.W Aston*, 1913).

Fenomenul izotopiei este caracteristic majorității elementelor și din punct de vedere al alcătuiri izotopice, distingem: elemente „pure" (alcătuite dintr-un singur izotop; 23 elemente ca de exemplu F, Na, Al, V, ș.a.) și „mixte" (alcătuite din doi sau mai mulți izotopi).

Elementele fiind amestecuri de izotopi (în majoritatea lor), *masa atomică reprezintă o medie proporțională a numerelor de masă ale izotopilor componenți.*

8.3.2. *Aplicație rezolvată*

Masa atomică a B fiind 10,8, să se determine proporția celor doi izotopi ai B: $^{10}_{5}B$ și $^{11}_{5}B$.

Rezolvare.

Notînd: $x = \%\ ^{10}_{5}B$ și $y = \%\ ^{11}_{5}B$, din sistemul

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ \dfrac{10x + 11y}{100} = 10{,}8 \end{cases}$$

se obține

$$x = 20\%\ ^{10}_{5}B$$

$$y = 80\%\ ^{11}_{5}B$$

Scanned with OKEN Scanner

8.3.3. *Exerciții propuse*

1. Fe natural este alcătuit din 2 izotopi : $^{56}_{26}Fe \sim 92\%$ și $^{56}_{28}Fe \sim 8\%$. Se cere masa atomică a Fe.

R. 55,85

2. B este alcătuit din 2 izotopi $^{10}_{5}B$ și $^{11}_{5}B$ în proporțiile de 20% respectiv 80%. Se cere masa atomică a B.

R. 10,8

3. Ag este alcătuit din izotopii de masă $107 \sim 53\%$ și $108 \sim 47\%$. Se cere masa atomică a Ag.

R. 107,8

4. B este alcătuit din 2 izotopi, în raportul: $^{10}_{5}B : ^{11}_{5}B = 1 : 4$. Se cere masa atomică a B.

R. 10,8

5. Cu este format din 2 izotopi, în raportul: $^{63}_{29}Cu : ^{65}_{29}Cu = 8 : 3$. Se cere masa atomică a Cu.

6. Cl este format din 2 izotopi, în raportul: $^{35}_{17}Cl : ^{37}_{17}Cl = 3 : 1$. Se cere masa atomică a Cl.

R. 35,5.

7. Ag este alcătuit din izotopii 107 și 109 și are $A = 107,8$. Se cere proporția izotopilor.

R. 53% respectiv 47%

8. Br este format din izotopii de masă 79 și 81 și are $A = 79,9$. Se cere proporția izotopilor.

R. 54% respectiv 46%

9. C este alcătuit din izotopii de masă 12 și 13 și are $A = 12,0$. Se cere proporția izotopilor.

R. 1,1% respectiv 98,9%

10. O este format din izotopii de masa 16, 17 și 18, iar C din izotopii de masă 12 și 13. Cîte tipuri de molecule pot conține CO și CO_2? Scrieți formulele lor și calculați masele lor moleculare.

11. O este alcătuit din izotopii de masă 16, 17 și 18, iar H, din izotopii de masă 1 și 2. Cîte tipuri de molecule poate conține H_2O? Scrieți formulele lor și calculați masele lor moleculare.

12. N este format din izotopii de masă 14 și 15, iar H, din izotopii de masă 1 și 2. Cîte tipuri de molecule poate conține NH_3? Scrieți formulele lor și calculați masele lor moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

13. Uraniul este alcătuit din izotopii $^{234}_{92}U$, $^{235}_{92}U$, $^{238}_{92}U$ în proporțiile: 0,006%, 0,712% și 99,282%. Să se calculeze masa atomică a U.

14. Să se calculeze masa atomică a Pb, cunoscînd că se găsește în natură într-un amesrec de 4 izotopi: $^{204}_{82}Pb$, $^{206}_{82}Pb$, $^{207}_{82}Pb$, $^{208}_{82}Pb$ în proporțiile: 1,5%, 23,6%, 22,6% și 52,3%.

15. Prin ce se deosebesc între ei, izotopii unui element? Dați răspunsul pentru cazul izotopilor hidrogenului.

8.4. Sistemul periodic al elementelor

8.4.1. *Generalități*

Bazele sistemului periodic al elementelor au fost puse de D.I. Mendeleev, care a clasificat elementele în funcție de „legea periodicității". Conform acestei legi proprietățile chimice și cele mai multe proprietăți fizice ale elementelor, variază periodic în funcție de masa atomică.

În urma studiilor spectrelor de raze X ale elementelor, Moseley a confirmat valabilitatea clasificării întocmite de Mendeleev și a stabilit că numărul atomic este acela care determină periodicitatea proprietăților elementelor.

Legea lui Moseley arată că: rădăcina pătrată a frecvenței ν a unei linii din spectrul de raze X este funcție liniară de numărul atomic, Z, al elementului:

$$\nu = k(Z - a)^2 \qquad (8.20)$$

unde:

k este constantă de proporționalitate pentru toate seriile spectrului de raze X ($k = 2{,}17 \cdot 10^{15}$);

a — constantă de proporționalitate pentru toate liniile aceleiași serii spectrale (pentru seria K, $a = 1$; pentru seria L, $a = 7{,}4$ ...).

8.4.2. *Structura sistemului periodic*

Sistemul periodic este format din șapte șiruri orizontale numite *perioade* și din 8 coloane verticale numite *grupe*.

Perioada constituie o serie de elemente cu număr identic de straturi, electronice. Numărul perioadei coincide cu numărul cuantic principal al stratului exterior.

Scanned with OKEN Scanner

S-au impus două forme ale sistemului periodic:

a) forma scurtă;

b) forma lungă.

a) *forma scurtă* a sistemului periodic este alcătuită din 7 perioade și 8 grupe.

Prima perioadă, foarte scurtă, cuprinde numai două elemente: H și He.

Perioadele scurte, 2 și 3, conțin cîte un element în fiecare coloană (în total 8 elemente).

Perioada a 4-a și cele următoare, numite perioade lungi, conțin cîte două elemente în coloanele I—VII și cîte 3 + 1 elemente în coloana a VIII-a. În felul acesta începînd cu perioada a 4-a fiecare grupă se divide în: subgrupa A (grupă principală) și subgrupa B (grupă secundară).

În grupa a VIII pentru fiecare perioadă elementele gazelor rare formează „grupa principală" sau „grupa O", iar triadele metalice:

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

alcătuiesc grupa secundară.

b) *forma lungă* a fost propusă de Werner (1905) și are avantajul de a reflecta cauza internă a periodicității. Ea se obține printr-o extindere a formei scurte în așa fel încît subgrupele secundare să se înscrie între grupa a II-a A și a III-a A, începînd de la subgrupa III-B pînă la subgrupa VIII-B și continuînd cu subgrupele I—B și II B.

În ambele variante lantanoidele și actinoidele sînt incluse global la grupa a III-a B, iar individual sînt redate în afara tabelului.

Forma lungă reflectă îndeaproape succesiunea completării învelișului electronic, cînd acesta se complică pe măsura creșterii numărului de ordine.

În conformitate cu amplasarea electronului distinctiv constatăm că elementele se împart în blocuri: *s*, *p*, *d* și *f*.

Blocul s cuprinde metalele alcaline și alcalino-pămîntoase (incluzînd în plus H — $1s^1$ și He — $2s^2$).

Blocul p alcătuit din 5 serii de cîte 6 elemente aparținînd perioadelor 2—6. *Blocurile s și p reunesc elementele reprezentative sau tipice.*

Blocul d alcătuit din 3 serii de cîte 10 elemente (21Sc-30Zn-; 39 Y-48Cd; 57 La, 72 Hf-80 Hg) aparținînd perioadelor 4—6. Ele formează elementele tranziționale și sînt încadrate în grupele secundare.

Blocul f cuprinde elemente de tranziție internă; lantanoidele și actinoidele.

Scanned with OKEN Scanner

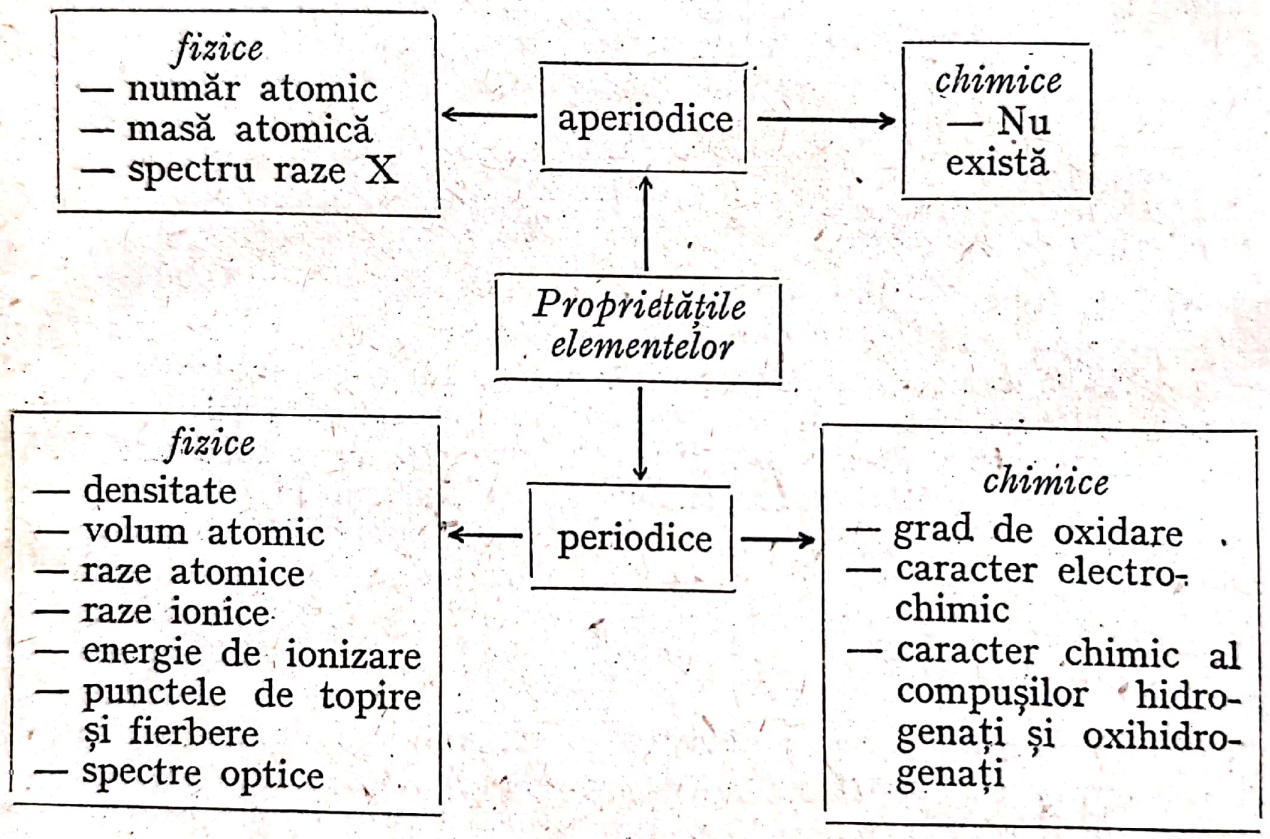
8.4.3. *Variația proprietăților fizice și chimice ale elementelor în sistemul periodic*

Analizînd proprietățile fizice și chimice ale elementelor în strînsă legătură cu poziția lor în sistemul periodic se constată că elementele prezintă:

a) proprietăți aperiodice, determinate de structura nucleului;

b) proprietăți periodice, fizice și chimice, determinate de configurația electronică a atomilor.

Schematic principalele proprietăți ale elementelor pot fi grupate astfel:



Examinînd sistemul periodic se constată că în partea dreaptă, sus sînt elemente electronegative — deci care au tendința de a accepta electroni cu formare de ioni negativi, iar în partea stîngă, jos, elemente electropozitive — deci care au tendința de a ceda electroni, cu formare de ioni pozitivi.

Electropozitivitatea imprimă elementelor un caracter reducător (metalele) spre deosebire de electronegativitate care le imprimă un caracter oxidant (nemetalele).

Scanned with OKEN Scanner

Energia consumată pentru smulgerea unui electron dintr-un atom se numește energie (sau potențial) de ionizare (exprimată în eV/atom-g). Potențialul primar de ionizare este funcție periodică de numărul de ordine Z.

Potențialele de ionizare ale elementelor pot fi: primare, secundare, terțiare etc., după cum se referă la îndepărtarea succesivă a electronilor periferici dintr-un atom inițial neutru.

Energia necesară pentru ca un atom să accepte un electron formînd un ion negativ se numește afinitate pentru electron (exprimată în eV/atom-g).

8.4.4. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

Cum variază în grupe și în perioade caracterul acid și bazic al elementelor.

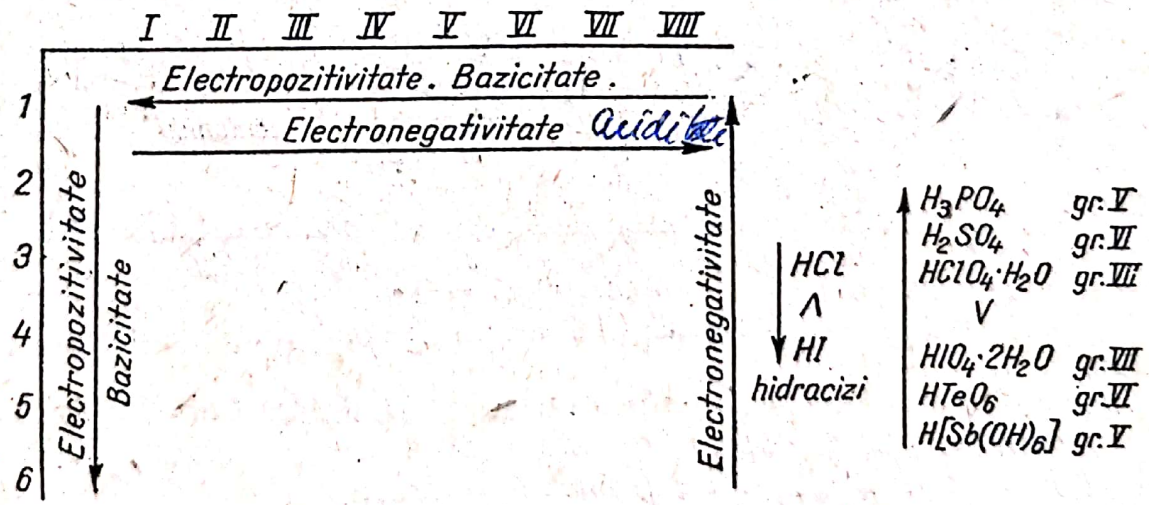
Rezolvare.

Există un paralelism între caracterul acid și electronegativitate pe de o parte și între caracterul bazic și electropozitivitate, pe de altă parte. În grupe, caracterul bazic crește de sus în jos și în perioade scade de la stînga la dreapta.

Caracterul acid al hidracizilor crește în grupă de sus în jos (HI acid mai tare ca HCl) spre deosebire de cel al oxoacizilor care scade de sus în jos.

Tabelul 8.3

Variația unor proprietăți chimice în sistemul periodic



Exemplul 2.

Cunoscînd că elementele din grupele secundare prezintă numere de oxidare multiple, să se ilustreze variația caracterului acido-bazic la crom în diferite trepte de oxidare.

Rezolvare.

Elementele din grupele secundare se comportă la stări inferioare de oxidare asemenea metalelor tipice, iar la treapta superioară de oxidare asemenea nemetalelor tipice. Cromul care face parte din grupa a VI-a secundară manifestă:

— caracter bazic metalic: Cr^{2+} (Ex. CrO);
— caracter amfoter: Cr^{3+} (Ex. Cr_2O_3);
— caracter acid, nemetalic: Cr^{VI} (Ex. CrO_3).

Exemplul 3.

Cunoscînd variația energiei primare de ionizare a elementelor perioadei a doua (fig. 8.8) să se explice pe baza structurii electronice, de ce în perioade nu se constată o liniaritate perfectă a variației energiei primare de ionizare cu creșterea numărul atomic.

Rezolvare.

Potențialul primar de ionizare este cu atît mai mic cu cît configurația electronică la care se ajunge este mai stabilă, prin semicomple-

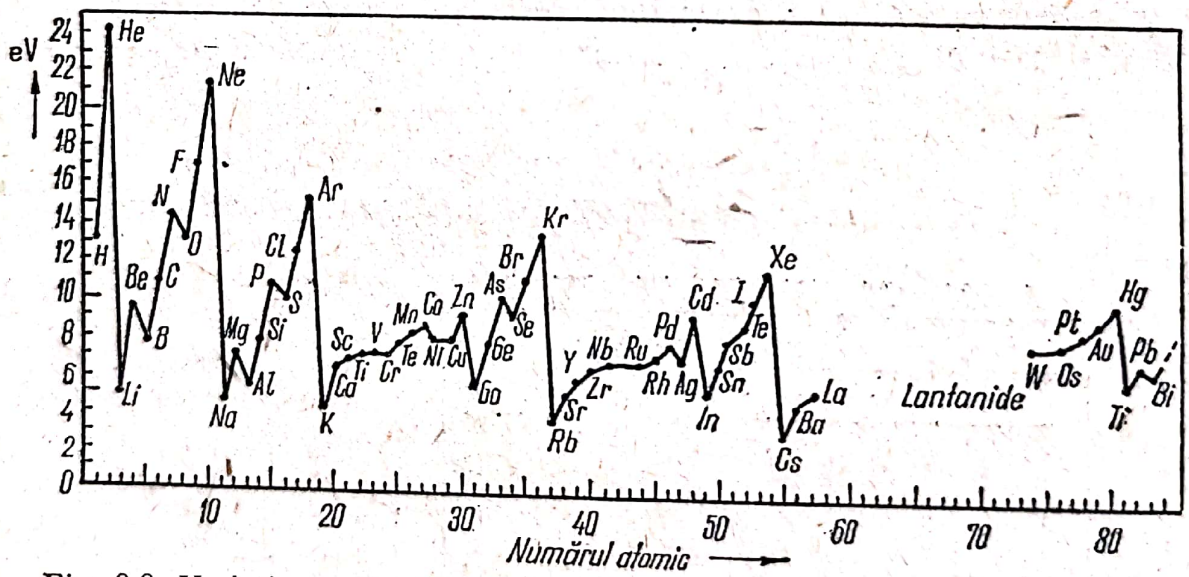


Fig. 8.8. Variația energiei primare de ionizare pentru primele elemente.

tare sau completare de subnivele. Astfel atomul de bor ($1s^2\ 2s^2\ 2p^1$) are electronul distinctiv $2p^1$, mai slab legat decît al beriliului ($1s^2\ 2s^2$) care prezintă o stabilitate de dublet-tip heliu.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea oxigenul ($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$) pierde mai ușor electronul distinctiv (13,6 eV) decît azotul ($1s^2\ 2s^2\ 2p^3$) — 14,54 eV, care are nivelul $2p$ semicompletat. Prima ionizare a atomului de oxigen se soldează cu pierderea celui de al 4-lea electron $2p$ și dobîndirea unei stabilități prin semicompletarea orbitalilor $2p$ de egală energie.

8.4.5. *Exerciții propuse*

1. Care au fost principiile care au stat la baza clasificării elementelor de către D.I. Mendeleev?
2. Care sînt inversiunile din sistemul periodic? Cum se explică?
3. Explicați numărul maxim de elemente din fiecare perioadă.
4. Cum variază în perioade g.d.o. al elementelor față de oxigen? dar față de hidrogen?
5. Cunoscîndu-se variația caracterului electropozitiv, să se arate cum variază bazicitatea hidroxizilor elementelor în grupe și perioade.
6. Să se arate cum variază caracterul acid și stabilitatea combinațiilor de tipul HX în grupe și perioade.
7. Arătați:

a) cum variază tăria acizilor oxigenați în grupe și perioade;

b) pe baza răspunsului de la punctul a) să se indice care dintre acizii $H_2[Sn(OH)_6]$, $H[Sb(OH)_6]$, H_6TeO_6, HIO_4 este cel mai tare; dar dintre acizii $HClO_4$, HIO_4?

8. Ilustrați variația caracterului acido-bazic al oxizilor manganului în funcție de starea sa de oxidare.
9. Arătați proprietățile chimice ale elementelor din grupele I, II, VI, VIII principale.
10. Care este și cum explicați variația în grupă de sus în jos, a următoarelor proprietăți:

a) configurația electronică;

b) razele atomice;

c) energia de ionizare;

d) afinitatea pentru electron.

11. Care este și cum explicați variația în perioadă de la stînga la dreapta, a următoarelor proprietăți;

a) configurația electronică;

b) razele atomice;

c) energia de ionizare;

d) caracterul metalic.

12. Cum variază raza ionilor în cazul unui element care posedă mai multe stări de oxidare?

Scanned with OKEN Scanner

13. Localizați în sistemul periodic elementele care prezintă următoarele proprietăți:

a) elementele care formează compușii cei mai bazici;
b) elementele cu caracter metalic;
c) elementele cele mai puțin active;
d) elementele tranziționale;
e) elementele lantanoide.

14. Să se calculeze numărul de ordine Z, al elementului pentru care lungimea de undă a radiației K este $\lambda = 3 \cdot 10^{-10}$ m.

R. $Z = 13$

15. Ce mărime are raza unui ion pozitiv, respectiv a unui ion negativ, față de raza atomului neutru?

16. Care sînt imperfecțiunile formei clasice a sistemului periodic?

17. Ce denumiri poartă grupele I-a, II-a, VI-a, și a VII-a principală și de ce sînt denumite astfel?

18. Cum variază în grupe razele atomice ale elementelor? Dar în perioade? Care elemente au raza atomică cea mai mică?

19. Care elemente din sistemul periodic formează oxizi acizi? Dar oxizi bazici? Dar oxizi amfoteri?

20. Să se prezinte comparativ proprietățile fizice și chimice ale elementelor din grupa a VII-a principală și a VII-a secundară.

21. Cum variază caracterul electrochimic în grupe și perioade?

22. Cum se explică variația periodică a stării de oxidare a elementelor?

23. Să se arate la care din elementele grupei a III-a principală se manifestă caracterul metalic cel mai pronunțat? Motivați răspunsul.

24. Folosind sistemul periodic, să se stabilească nemetalul al cărui compus cu hidrogenul are cel mai mic conținut procentual în H și cît?

25. Un element formează cu oxigenul, un compus cu formula generală R_2O, cu participarea elementului în proporție de 11,1%.

Să se indice care este acest element și ce loc ocupă în sistemul periodic.

R. $Z = 1$ (H)

26. Să se arate legătura dintre numărul de electroni din ultimul nivel, numărul grupei principale din sistemul periodic și starea maximă de oxidare a unui element.

27. Ce sînt blocurile de elemente și cum se regăsesc în forma scurtă și lungă a sistemului periodic?

28. Ce legătură există între electropozitivitatea și caracterul reducător respectiv între electronegativitate și caracterul oxidant?

Scanned with OKEN Scanner

29. Să se reprezinte configurația electronică a primei serii de elemente tranziționale, indicînd locul în sistemul periodic al fiecărui element din serie.

30. Cum explicați faptul că azotul este nemetal, iar bismutul (din aceiași grupă) are caracter metalic?

8.5. Legătura chimică

Datorită construcției deficitare în electroni a straturilor periferice, atomii elementelor — cu excepția atomilor gazelor rare — nu pot exista sub formă de atomi izolați sau liberi decît în condiții extreme. Tendința atomilor de a dobîndi configurații electronice stabile, determină interacțiunea dintre ei, prin modificarea învelișului electronic periferic, generîndu-se legătura chimică.

Există trei tipuri distincte prin care atomii interacționează între ei, trei tipuri fundamentale de legături chimice:

— legătura ionică (electrovalentă);
— legătura covalentă;
— legătura metalică.

În afară de acestea se cunosc și legături mai slabe, intermoleculare, cum sînt:

— legătura de hidrogen;
— legătura van der Waals.

8.5.1. *Legătura ionică*

În esență legătura ionică constă în atracția electrostatică dintre ionii de semn contrar.

Teoria electronică a legăturii ionice (W. Kossel și G. N. Lewis) explică formarea compușilor ionici ca o consecință a instabilității configurației electronice a unui atom izolat și a tendinței de stabilizare prin atingerea configurației de gaz rar ($ns^2\,np^6$), prin cedare sau acceptare de electroni.

Această tendință este cu atît mai pronunțată cu cît atomii sînt situați în sistemul periodic mai aproape de grupa VIII-a principală.

Atomii elementelor situate înaintea gazelor rare, își realizează configurația stabilă acceptînd un număr de electroni corespunzător diferenței dintre 8 și numărul grupei, formînd ioni negativi (anioni) cu configurația electronică a gazului rar următor.

Scanned with OKEN Scanner

Atomii elementelor plasate după gazele rare, pot pierde cu ușurință electronii excendentari față de configurația gazului rar precedent, formînd ioni pozitivi.

Numărul de electroni cu care s-a modificat configurația atomului, corespunde numărului de sarcini elementare pe care le poartă fiecare ion. În acest fel, prin transfer de electroni de la unii atomi la alții și concomitent prin încărcarea lor electrică se formează combinații ionice. Exemplu:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Na^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1 \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5 \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6 \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$$

Proprietatea de a forma anioni monoatomici este caracteristică comportării metaloidice, în timp ce proprietatea de a forma cationi monoatomici este caracteristică comportării metalice.

Tendința de formare a ionilor este în strînsă legătură cu dimensiunile atomilor.

Rezumînd, Fajans (1924) arată că un atom trece cu atît mai ușor în stare de ioni, cu cît:

a) configurația atomică atinsă e mai stabilă;

b) sarcina ionului e mai mică;

c) atomul din care provine este mai mare pentru cation și mai mic pentru anion.

8.5.2. *Legătura covalentă*

8.5.2.1. **Legătura covalentă prin prisma teoriei electronice (G. Lewis, I. Langmuir).** Legătura covalentă se realizează prin intermediul unei perechi de electroni puși în comun de doi atomi. Stabilizarea configurațiilor atomice se realizează prin cuplare de electroni periferici ce provin de la atomi diferiți. Această pereche de electroni leagă efectiv atomii între ei și ea aparține deopotrivă ambilor atomi. Prin formare de covalențe se ajunge de obicei, tot la o configurație de gaz inert. Prin covalențe atomii nu-și asumă sarcini electrice, deoarece în prima aproximație, perechea comună se distribuie uniform între nucleele pe care le leagă.

Sistemele de atomi astfel legați formează moleculele; exemplu:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H \text{ sau } H{-}H \ (H_2)$$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \text{ sau } Cl{-}Cl \ (Cl_2)$$

În conformitate cu legătura covalentă, valența reprezintă numărul de cuplaje de electroni pe care atomul trebuie să le realizeze pentru a ajunge la o configurație electronică stabilă.

Covalențele se realizează prin implicarea electronilor exteriori, necuplați, ai atomilor. Astfel atomii elementelor din perioada a II-a au următoarele valențe:

$\cdot\dot{B}\cdot$	$\cdot\dot{C}\cdot$	$:\dot{N}\cdot$	$:\dot{O}:$	$:\ddot{F}\cdot$
trivalent	tetravalent	trivalent	divalent	monovalent

Cu excepția borului care prin cuplaje de electroni dobîndește configurație de sextet, cu proprietăți particulare ce derivă din această situație, celelalte elemente menționate realizează configurații stabile de neon ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$).

În afară de legături covalente simple, unele elemente din perioada a doua au particularitatea de a forma legături covalente multiple; exemple:

$$:\dot{\ddot{O}}\cdot + \cdot\dot{\ddot{O}}: \longrightarrow :\ddot{O} :: \ddot{O}: \text{ sau } 0 = O;\ O_2$$

$$:\dot{N}\cdot + \cdot\dot{N}\cdot \longrightarrow :N \vdots N: \text{ sau } N \equiv N;\ N_2$$

Un caz particular al legăturii covalente îl prezintă legătura covalent coordinativă.

În legătura coordinativă perechea de electroni ce constituie legătura provine de la unul singur din atomii implicați la legătură numit *donor*.

Atomul celălalt, numit *acceptor*, pune la dispoziția perechii de electroni de la donor, un orbital pe care-l are disponibil, neocupat.

Formarea legăturii coordinative, este însoțită de un transfer de sarcină de la donor la acceptor, donorul asumîndu-și o sarcină formală pozitivă, iar acceptorul una negativă; exemple:

$$:N \equiv N: + \ddot{O}: \longrightarrow :N \equiv N \longrightarrow \ddot{O}: \text{ sau } :N \equiv \overset{\delta+}{N}: \overset{\delta-}{\ddot{O}}:$$

$$\ddot{O}: = \ddot{O}: + \ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O} = \ddot{O} \longrightarrow \ddot{O}: \text{ sau } \ddot{O}: \overset{\delta+}{O} \longrightarrow \overset{\delta-}{\ddot{O}}:$$

Remarcăm că legătura coordinativă se reprezintă grafic fie prin sarcinile formale apărute, fie printr-o săgeată cu vîrful îndreptat spre atomul acceptor.

Scanned with OKEN Scanner

8.5.2.2. **Legătura covalentă prin prisma teoriei mecanicii-cuantice.** Apariția concepției ondulatorii pentru descrierea stării electronului în atom, a impus aplicarea principiilor mecanicii cuantice la calculul stării fundamentale staționare a moleculelor.

Din cauza dificultăților de ordin matematic, o rezolvare satisfăcătoare s-a obținut numai pentru molecula de hidrogen.

La calculul mecanic cuantic al stării staționare fundamentale a unei molecule, trebuie să se țină seama de următoarele principii de bază:

a) Probabilitatea ca un electron să se afle în spațiul aparținînd unei molecule este dată de o soluție a ecuației funcției de undă a lui Schrödinger.

b) Cunoașterea funcției de undă permite definirea unui contur al probabilității maxime de distribuție a electronilor din moleculă. Aceasta permite caracterizarea așa numiților orbitali moleculari.

c) Ecuația lui Schrödinger aplicată moleculei ca și în cazul atomului, are soluții numai pentru o suită discontinuă de valori ale energiei totale a sistemului, numite valori proprii. Pentru fiecare din aceste valori corespunde pentru ansamblul electronilor o funcție de undă Ψ caracteristică distribuției lor. Suita discontinuă de valori ΔE constituie tot atîtea domenii de energie distincte ale moleculei. Fiecărui domeniu energetic îi corespunde un anumit număr de soluții ale ecuației lui Schrödinger, numite funcții de undă orbitale (sau orbitali moleculari).

d) Pentru ca molecula să constituie o mărime stabilă trebuie ca energia ei să fie mai mică decît suma energiilor componentelor sale atomice.

e) Cei doi electroni de legătură din orbitalii moleculari trebuie să se supună principiului excluziunii al lui Pauli.

Se cunosc două metode importante de tratare a legăturii covalente prin prisma mecanicii cuantice:

1. *Metoda legăturii de valență* (*M.L.V.*) sau a „perechii de electroni" inițiată de W. Heitler și F. London și dezvoltată de Slater și L. Pauling.

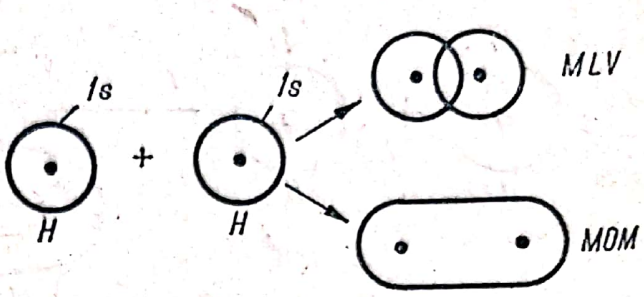
Interpretarea legăturii covalente prin această metodă se bazează pe împerecherea spinului electronilor pe orbitalii nedeformați ai atomilor moleculei. Pentru a realiza legătura, orbitalii atomici se „suprapun" se „interpătrund" parțial în spațiul dintre atomii legați.

2. *Metoda orbitalilor moleculari* (*M.O.M.*) inițiată de Hund și dezvoltată de Mulliken, Huckel și alții, are la bază concepția că electronii în cîmpul a două (sau mai multe) nuclee își modifică funcția de undă, prin deformarea orbitalilor atomici, generînd astfel prin „contopire", noi orbitali denumiți orbitali moleculari.

Scanned with OKEN Scanner

Modelele ce reprezintă formarea moleculei de hidrogen prin cele două metode, apar schematic ca în fig. 8.9.

Fig. 8.9. Formarea moleculei H_2 prin cele două metode.



În calcul ambele metode pornesc de la însumarea funcțiilor de undă ale atomilor componenți ai moleculei, după ce în prealabil le atribuie anumiți coeficienți (c_a, c_b etc.) care reprezintă proporția în care norul electronic se distribuie în jurul fiecăruia din nucleele atomice ale moleculei:

$$\Psi_{total} = c_a\Psi_a \pm c_b\Psi_b \pm \ldots \tag{8.21}$$

Operația însumării funcțiilor de undă atomice se numește *combinarea liniară a orbitalilor atomici* (*CLOA*).

Densitatea de probabilitate a norului electronic (Ψ^2), în cazul moleculei biatomice este dată de expresia:

$$\Psi^2 = (c_a\Psi_a \pm c_b\Psi_b)^2 = c_a^2\Psi_b^2 \pm 2c_ac_b\Psi_a\Psi_b + c_a^2\Psi_b^2$$

În timp ce primul și ultimul termen redau densitatea de probabilitate în jurul nucleului *a*, respectiv *b*, termenul din mijloc corespunde suprapunerii, întrepătrunderii orbitalilor atomici în sensul M.L.V., respectiv măsurii în care aceștia se contopesc în orbitali moleculari, potrivit M.O.M.

Sensul fizic al termenului $2c_ac_b\Psi_a\Psi_b$ corespunde deci, legăturii dintre atomi, și se numește în calcul *integrală de suprapunere, de intrepătrundere, sau de contopire.*

În esență metoda orbitalilor moleculari arată că la formarea moleculelor, din doi orbitali atomici iau naștere întotdeauna doi orbitali moleculari, unul de legătură și celălalt de antilegătură (fig. 8.10).

Din punct de vedere energetic, orbitalul molecular de legătură reprezintă o stare energetică inferioară, deci de stabilitate mare, comparativ cu orbitalul molecular de antilegătură (fig. 8.11).

8.5.2.3. **Tipuri de legături covalente.** În funcție de felul orbitalilor atomici care iau parte la formarea celor moleculari se cunosc mai multe tipuri de legături:

— *Legături* σ. Acestea se formează din contopirea a doi orbitali atomici *s*, ca și din contopirea unui orbital atomic de tip *s*, cu un singur

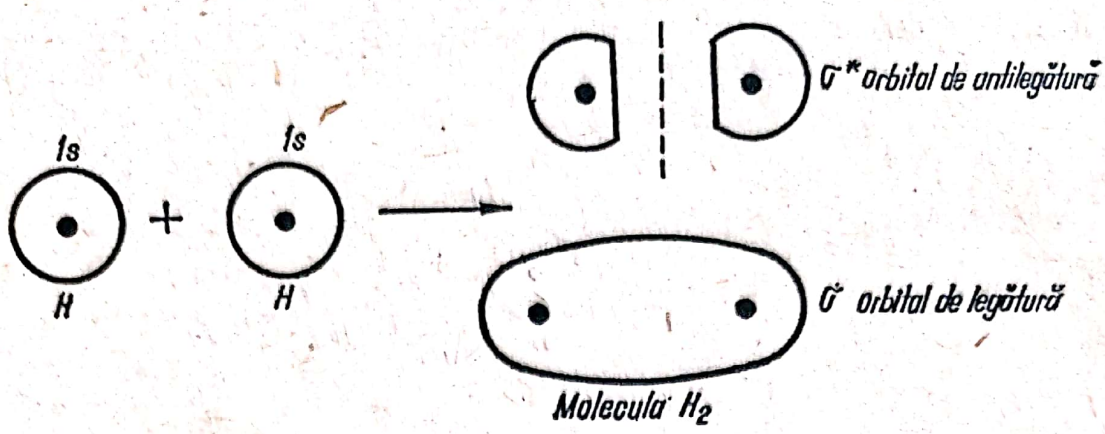


Fig. 8.10. Orbitalii moleculari ai hidrogenului.

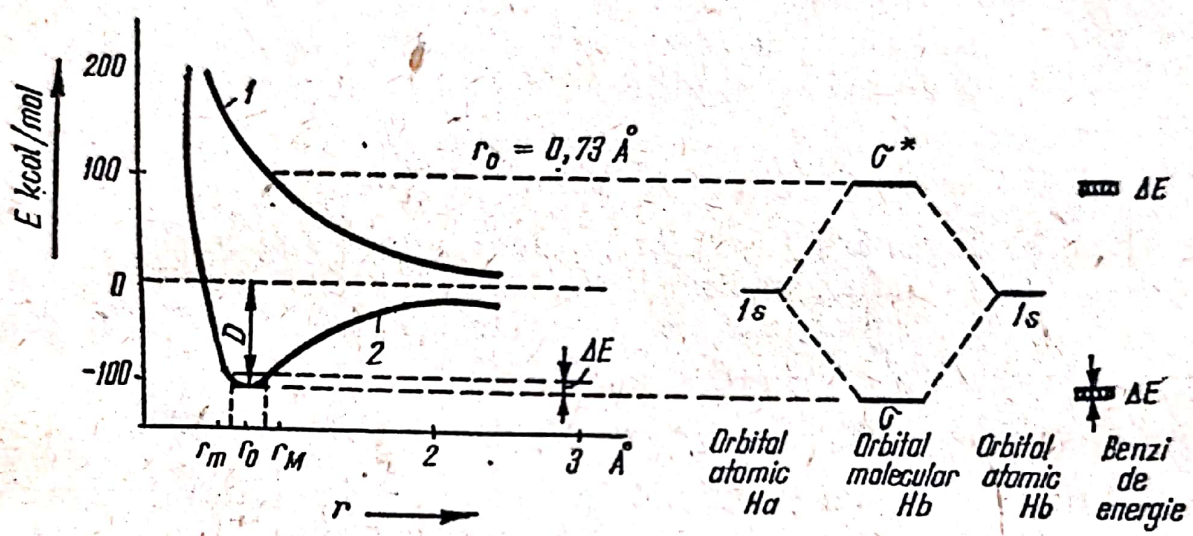


Fig. 8.11. Legătura dintre curbele de energie ale sistemului format din doi atomi de H (*a* și *b*) și nivelele de energie (domenii de energie) ale orbitalilor moleculari

lob al unor orbitali atomici *p*, *d* sau *f*. De asemenea poate să ia naștere prin contopirea a cîte unui lob de același semn din doi orbitali *p* (fig. 8.12).

— *Legături* π. Provin din contopirea ambilor lobi ai unui orbital *p*, sau a doi lobi dintr-un orbital *d* sau *f*, ai unui atom cu alți doi lobi *p*, *d* sau *f* din orbitalul altui atom.

Legăturile π prezintă un plan nodal la nivelul axei de unire a nucleelor atomice, plan perpendicular pe planul lobilor ce s-au legat.

8.5.2.4. **Orientarea legăturilor covalente. Hibridizarea orbitalilor.** Configurația electronică a atomilor este hotărîtoare pentru numărul de legături ce se formează, ca și pentru orientarea acestora.

Analizînd elementele perioadei a 2-a ($n = 2$), se constată că atomii de Be, B, C ale căror structuri electronice exterioare sînt $2s^2$, $2s^2\,2p^1$ și respectiv $2s^2\,2p^2$ ar trebui să fie zero, mono și respectiv dicovalenți.

Scanned with OKEN Scanner

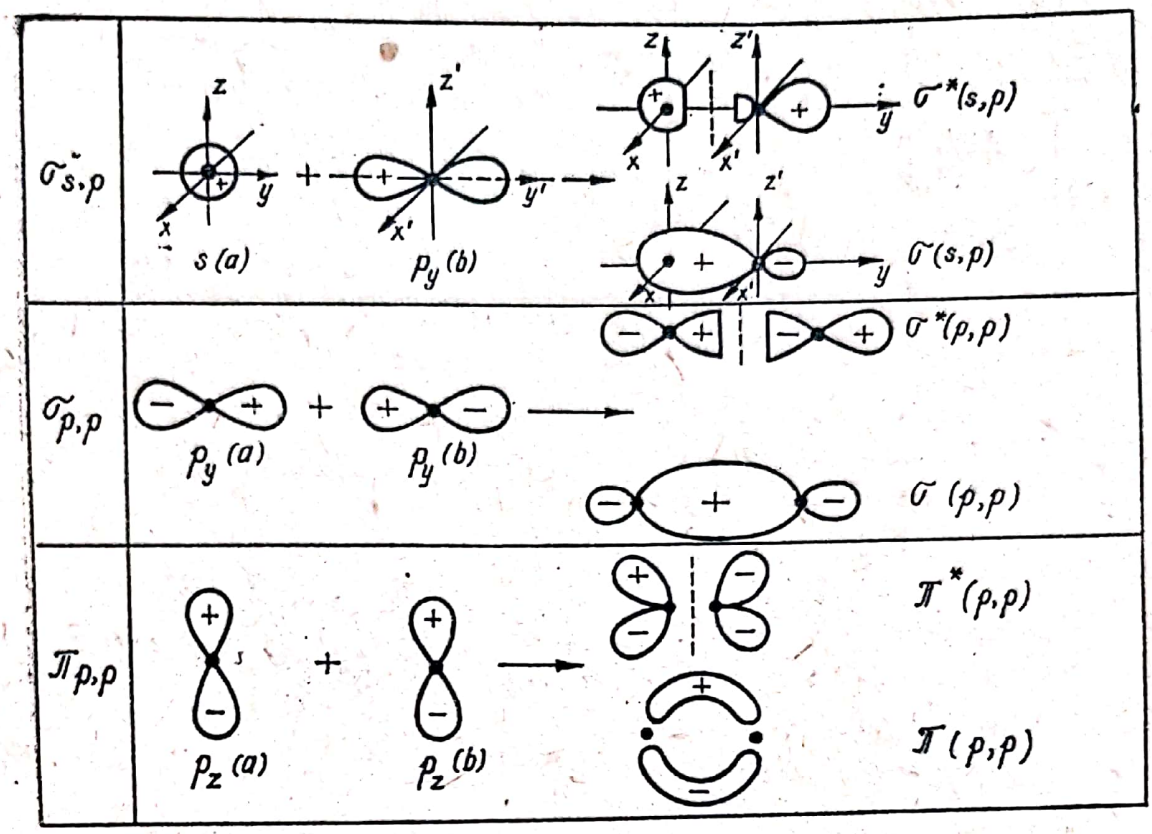


Fig. 8.12. Formarea de legături σ și π.

În realitate ei pot forma 2, 3 respectiv 4 covalenți ceea ce arată că atomii lor trebuie să dispună pentru combinarea de 2, 3 și respectiv 4 electroni necuplați.

Această comportare, precum și orientarea orbitalilor moleculari formați (unghiurile dintre covalențe) se poate explica prin noțiunea de *hibridizare*, conform căreia: orbitalii de energii diferite dar apropiate se pot modifica, schimbîndu-și atît forma cît și orientările inițiale. Ei se egalează în energie (degenerează), ordinul degenerării fiind dat de numărul de orbitali hibrizi rezultați. Pe orbitalii hibrizi electronii se repartizează conform regulei lui Hund.

Exemple de hibridizări:

— *Hibridizare sp*, ilustrată pentru beriliu. (fig. 8.13).

Orbitalii hibrizi rezultați se orientează în spațiu după cel mai simetric aranjament posibil, ei tind să ocupe în spațiu pozițiile cele mai îndepărtate. Deci, orbitalii hibrizi *sp* se dispun în prelungire, de o parte și de alta a nucleului atomic (180°).

— *Hibridizare* sp^2, ilustrată pentru bor care în stare fundamentală are o configurație electronică periferică $2s^2\,2p^1$, iar în stare excitată implică în hibridizare un orbital *s* și 2 orbitali *p* formînd trei orbitali hibrizi sp^2 (fig. 8.14).

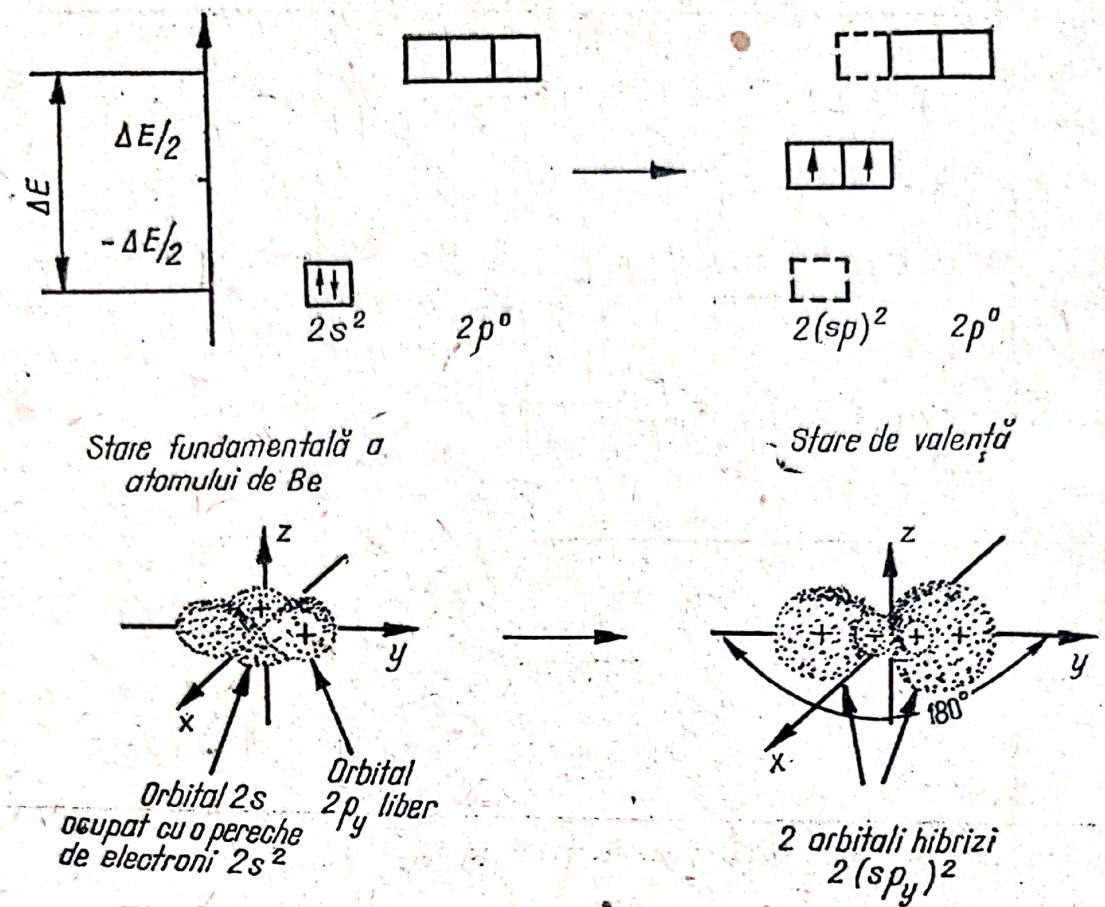


Fig. 8.13. Hibridizarea sp și orientarea orbitalilor formați.

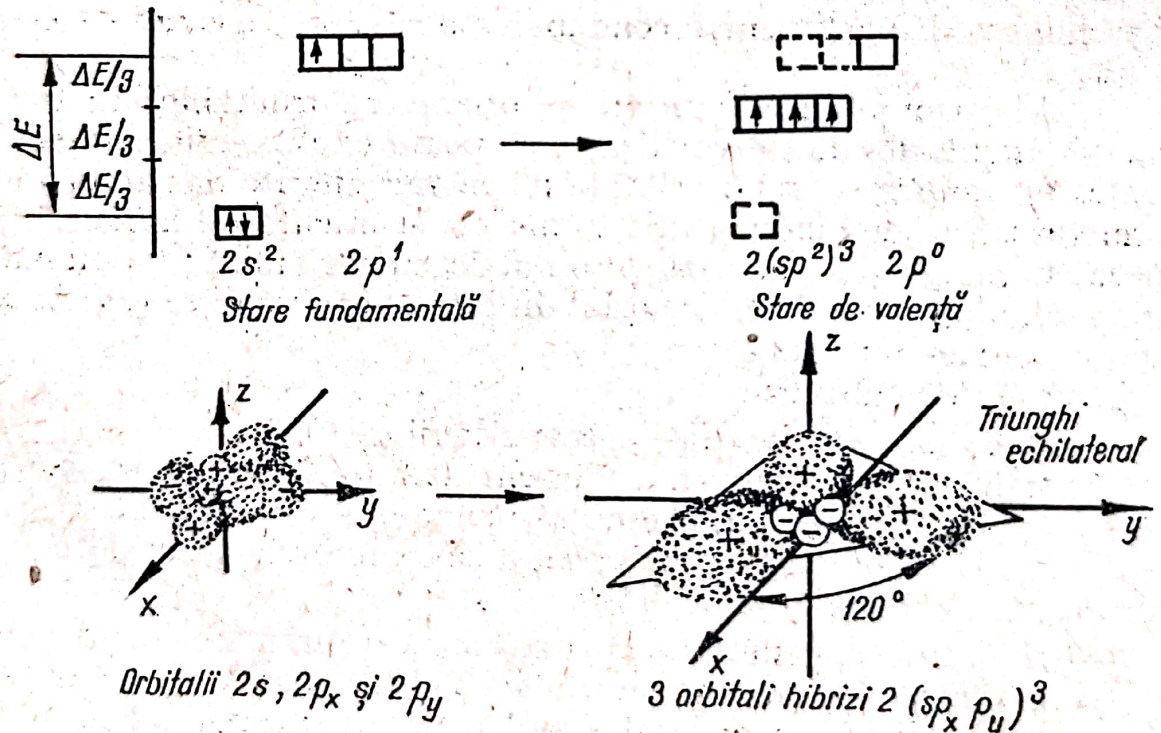


Fig. 8.14. Hibridizarea sp^2 și orientarea orbitalilor formați.

Scanned with OKEN Scanner

Cei trei oribtali hibrizi sp^2 sînt orientați spre vîrfurile unui triunghi echilateral, formînd între ei unghiuri de 120°.

— *Hibridizare* sp^3, ilustrată la carbon (fig. 8.15).

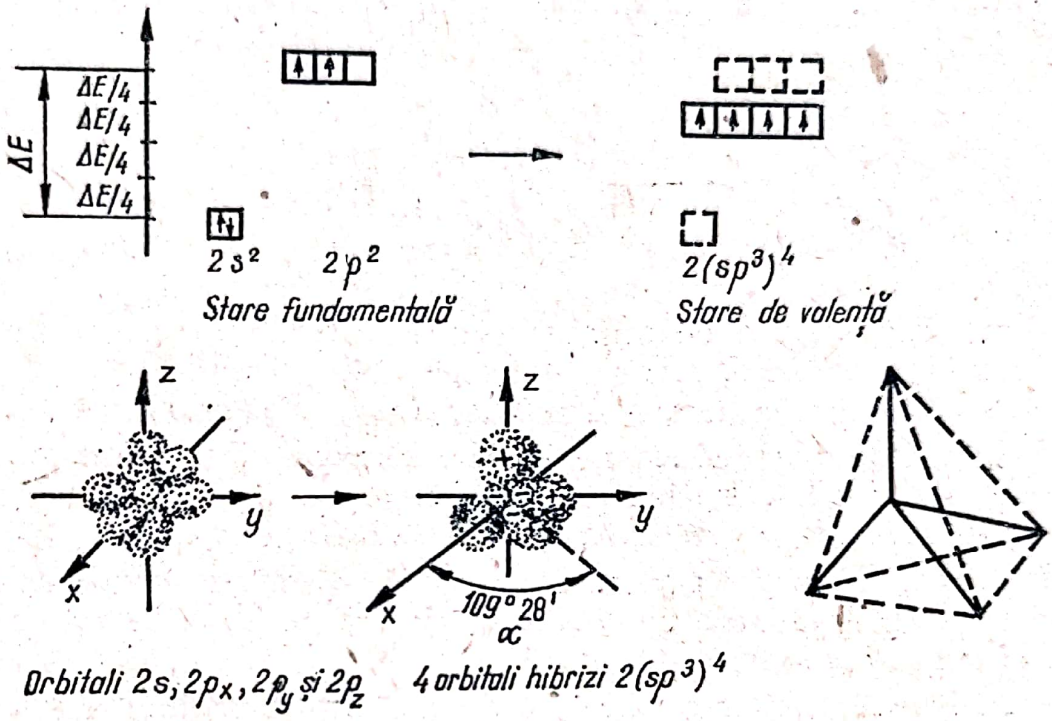
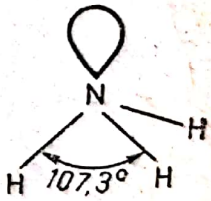
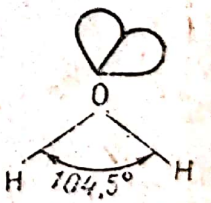


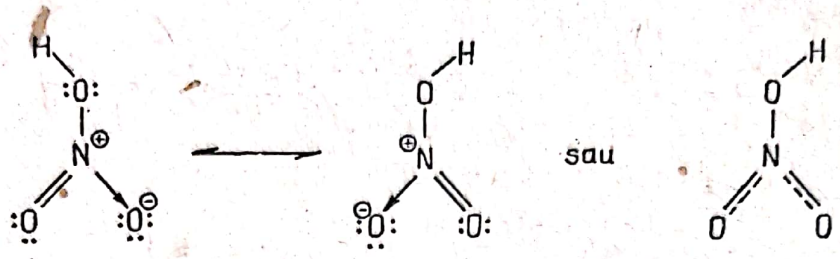
Fig. 8.15. Hibridizare sp^3 și orientarea orbitalilor formați.

Cei 4 orbitali hibrizi sp^3 rezultați sînt dirijați simetric în spațiu spre vîrfurile unui tetraedru formînd între ei unghiuri de 109°28′. Carbonul mai poate prezenta hibridizări sp^2 (exemplu etena) și sp^0 (ex. acetilena). Orbitalii p-puri nehibridizați conduc la formarea unei legături π (la etenă) și respectiv a două legături π (la acetilenă). Tot o hibridizare sp^3 se întîlnește la molecula de amoniac. În acest caz unghiurile dintre legături sînt de 107,3°, iar un orbital hibrid sp^3 este ocupat de o pereche de electroni neparticipanți la legătură. În cazul moleculei de apă, oxigenul prezintă o hibridizare de tip sp^3, iar unghiul dintre legături este de 104,5°. În acest caz doi orbitali hibrizi sp^3 sînt ocupați cu cîte o pereche de electroni neparticipanți la legătură. Aceste două exemple arată o micșorare a unghiurilor dintre legături, datorită prezenței perechilor de electroni neparticipante. Aceștia aflîndu-se numai sub influența nucleului central, ocupă în jurul acestuia un spațiu mai voluminos decît perechea de legătură, care este mai restrînsă ca volum, întrucît este solicitată de două nuclee.





8.5.2.5. **Fenomenul de rezonanță (mezomerie).** Există cazuri în care reprezentarea numai prin legături bicentrice nu poate explica toate proprietățile unor molecule. De exemplu la acidul azotic, două distanțe N—O fiind egale, starea reală a moleculei poate fi reprezentată numai prin contribuția a două structuri limită.



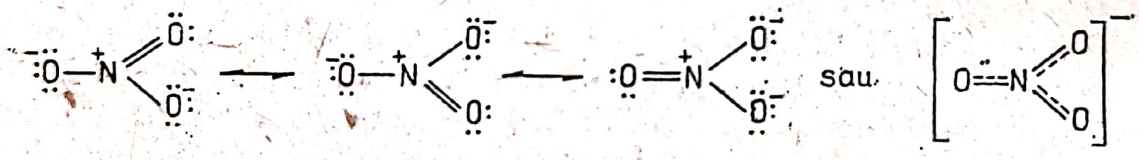
Repartiția reală a electronilor este intermediară structurilor propuse, care diferă numai prin poziția unei legături π.

Acest fenomen se numește rezonanță sau mezomerie.

Prin metoda orbitalilor moleculari se poate interpreta structura moleculei de HNO_3 admițînd că legăturile σ sînt localizate, bicentrice, în timp ce legătura π este extinsă, (delocalizată), tricentrică.

În cazul ionului NO_3^- măsurătorile de difracție a razelor X au arătat că toate legăturile între N și O sînt identice (0,122 nm) iar unghiurile dintre legături sînt de 120°.

Starea reală este reprezentată de trei structuri limită sau de o structură cu legătură π extinsă tetracentrică.



8.5.3. *Aplicații rezolvate*

Exemplul 1.

Care sînt principalele caracteristici:
a) Ale legăturii ionice;
b) Ale unei substanțe ionice.

Rezolvare:

a) Este nedirecționată (neorientată). Ionii au cîmpul de forțe distribuit uniform în toate direcțiile.

Este nesaturată, deoarece un ion poate atrage în jurul său mai mulți ioni de semn contrar, corespunzător dimensiunilor acestora, fără

Scanned with OKEN Scanner

a-și compensa cîmpul de forțe. În stare solidă, fiecare ion este, în general înconjurat de 4, 6 sau 8 ioni de semn contrar.

— Este puternică, pentru distanțele interionice mici din rețelele cristaline și slăbește cu creșterea acestora în conformitate cu legea lui Coulomb.

b) Aspect salin; puncte de topire și de fierbere ridicate; solubilitate în solvenți polari (ex. apa) și insolubile în solvenți nepolari (lichide organice); prezintă conductibilitate electrică în stare topită și în soluții.

Exemplul 2.

Care sînt principalele caracteristici:

a) Ale legăturii covalente;

b) Ale substanțelor covalente;

Rezolvare.

a) Legătura covalentă este rigidă, deoarece atomii legați covalent ocupă poziții fixe; este saturată, neputîndu-se forma în număr nelimitat; este puternică ($\sim$ 418,68 kj/mol); se polarizează.

b) Multe substanțe covalente sînt gaze sau lichide ușor volatile (mai ales cele formate din molecule mici). Cele solide sînt crirtaline și foarte dure, deoarece legătura covalentă este foarte puternică. Au puncte de topire și de fierbere mai joase datorită forțelor de atracție slabe dintre molecule, comparativ cu cele puternice dintre ioni.

Sînt solubile în solvenți nepolari (organici) și insolubile sau puțin solubile în solvenți polari.

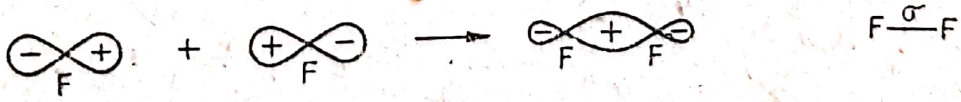
Exemplul 3.

Să se explice formarea moleculelor: F_2 și O_2.

Rezolvare:

$$F: \quad Z = 9 \quad 1s^2 \; 2s^2 \; 2p^5$$

Din configurația electronică a atomilor de fluor constatăm că aceștia posedă un orbital p semiocupat. Prin suprapunerea monolobară a orbitalului p semiocupat de la cei doi atomi se formează o legătură simplă σ de tip $p-p$:



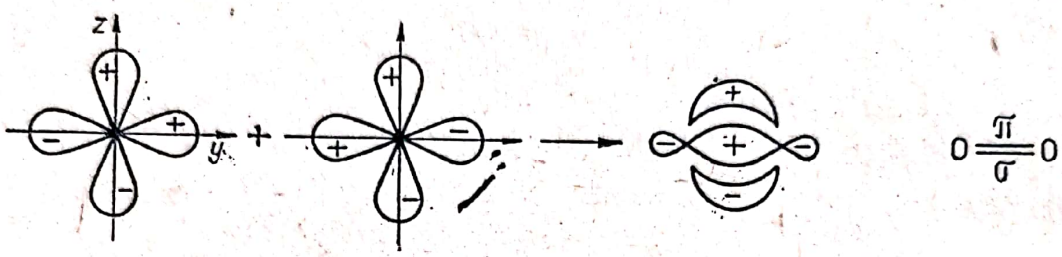
$F\overset{\sigma}{—}F$

$$O: \quad Z = 8 \quad 1s^2 \; 2s^2 \; 2p^4$$

Din configurația electronică a atomilor de oxigen constatăm că aceștia posedă 2 orbitali p semiocupați. În acest caz la formarea moleculei, se produc două tipuri de combinări binare a orbitalilor atomici:

— pe de o parte C.L.O.A py de aceiași simetrie analitică, aflați în prelungire, dînd un orbital de legătură π de tip p, p;

— pe de altă parte, prin C.L.O.A. p_z, de aceeași simetrie analitică, avînd axele paralele, se formează prin suprapunere bilobară o legătură π de tip p, p.



8.5.4. *Exerciții propuse*

1. Să se reprezinte configurațiile electronice ale ionilor: K^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, O^{2-} indicînd gazul rar cu aceiași configurație.
2. Dați exemple de ioni cu configurație electronică de dublet.
3. Ce fel de legătură chimică este caracteristică compușilor:

a) acid iodhidric;
b) hidrogen fosforat;
c) oxid de magneziu;
d) oxid de sodiu;
e) sulfură de zinc;
f) clorură de arsen.

4. În ce constă polaritatea moleculelor. Dați exemple de molecule polare și nepolare.
5. Să se indice care din moleculele:

a) CO_2, CS_2, O_3, SO_2, BCl_3, NH_3;

b) CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl, $CHCl_3$, CCl_4.

sînt polare și care nepolare. Motivați răspunsul.

6. Să se explice și să se reprezinte schematic formarea legăturilor chimice în moleculele de acid clorhidric și hidrogen sulfurat.
7. Să se reprezinte prin structuri limită (formule de rezonanță) moleculele de dioxid de sulf, trioxid de sulf și ionul CO_3^{2-}.
8. Să se explice de ce la moleculele de H_2S și AsH_3 unghiurile dintre covalențe sînt de 90°, în timp ce la moleculele de H_2O și NH_3 unghiurile dintre legături sînt apropiate de 109°.

Scanned with OKEN Scanner

9. Ce asemănări și deosebiri de structură prezintă moleculele: CH_4, NH_3, H_2O.

10. Care dintre moleculele: SO_2, $HgCl_2$, H_2S, CO_2, H_2O, HCl, prezintă o structură liniară. Motivați răspunsul.

11. Cum se explică faptul că fluorul prezintă numai starea de oxidare -1, în timp ce omologii săi: clorul, bromul și iodul prezintă și stări de oxidare: +I, +III, +V, +VII. Exemple:

R. pentru $n \geqslant 3$ sînt disponibili și orbitali d. NaCl, NClO, $NaClO_2$, $NaClO_3$, $NaClO_4$.

12. Precizați forma spațială a moleculelor:

a) SF_4, SiF_4;
b) $BeCl_2$, SCl_2, SO_2;
c) PCl_3;
d) PCl_5;
e) NO_3;
f) $COCl_2$.

13. Se dă elementul cu $Z = 56$ și masa atomică ~ 137. Se cere:
a) din cîți electroni, protoni și neutroni este alcătuit atomul;
b) să se indice configurația electronică pe nivele și subnivele;
c) să se indice locul elementului în sistemul periodic (perioada, grupa);
d) care este echivalentul său chimic;
e) să se indice caracterul electrochimic al elementului.

14. Se indică următoarele elemente: E_A cu $Z = 1$, E_B cu $Z = 19$ și E_C cu $Z = 17$. Se cere:
a) să se indice configurațiile electronice ale elementelor respective;
b) să se indice locul elementelor în sistemul periodic;
c) să se precizeze caracterul electrochimic al fiecărui element;
d) aceste elemente pot forma combinațiile: BA, BC și AC. Să se indice tipul de legături chimice din acești compuși.

15. Se dă următoarea configurație electronică: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2$.

Se cere:
a) numărul de ordine al elementului;
b) din ce perioadă, grupă și subgrupă din sistemul periodic, face parte;
c) care este structura electronică a ionului pe care-l poate forma.

16. Se tratează 0,65 g din elementul cu numărul de ordine $Z = 30$ și masa atomică $A = 65$ cu 100 cm^3 soluție de acid clorhidric.

Se cere:
a) configurația electronică a elementului;
b) amplasarea elementului în sistemul periodic;

Scanned with OKEN Scanner

c) caracterul electrochimic și numărul de oxidare. Motivați răspunsul;
d) concentrația normală a soluției de acid clorhidric considerînd reacția totală.

R. d. 0,2 *n*.

17. Cum se poate deosebi un compus cu rețea moleculară, de un altul care are rețea ionică sau atomică.

18. Cum se explică faptul că unii ioni ce conțin subnivelul *d* parțial ocupat (Ti^{3+}, Cr^{3+}) sînt colorați în soluții apoase, în timp ce ionii cu subnivel *d* ocupat integral sau neocupat (Ti^{4+}, Zn^{2+}, ș.a. sînt incolori).

19. Să se reprezinte hidrurile elementelor din perioada a 2-a și să se indice tipul legăturilor chimice și al rețelelor cristaline ce se formează.

20. Explicați de ce oxigenul prezintă starea de oxidare 2, iar sulful din aceiași grupă stările de oxidare 2, 4, 6.

Scanned with OKEN Scanner

9. Combinații complexe

9.1. Noțiuni generale

În conformitate cu teoria clasică a valenței, combinațiile chimice se împart, după modul de formare în:

— *combinații de ordinul I*, obținute prin saturarea reciprocă a valențelor atomilor componenți, și

— *combinații de ordin superior*, ca rezultat al interacțiunii combinațiilor de ordinul I, cu condiția ca formarea lor să nu se realizeze prin substituție. În această categorie se încadrează sărurile duble (ex. $AlF_3 \cdot 3KF$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ etc.) și combinațiile complexe (ex. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_3[Fe(CN]_6$ etc.).

Caracteristic pentru *sărurile duble*, este faptul că ele există ca atare numai în stare solidă, în schimb în soluții apoase disociază în ionii sărurilor componente, ex:

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftharpoons K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

La *combinațiile complexe* (coordinative) adiția dintre molecule sau ioni este atît de puternică, încît la dizolvare (în funcție de stabilitatea lor) își mențin identitatea ca molecule sau ioni complecși, ex.:

$$[Cr(NH_3)_6]\ Cl_3 \rightleftharpoons [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

$[CrCl_3(NH_3)_3]$ nu disociază.

În orice complex distingem:

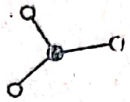
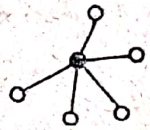
Un atom sau ion central numit generator de complex, în jurul căruia se coordinează, se leagă, mai multe molecule neutre sau ioni de semn contrar, numiți *liganzi*. Generatorul de complex este un acceptor de electroni, în timp ce liganzii sînt donori.

Numărul de liganzi din jurul generatorului de complex se numește *număr de coordinație* (N.C). Este determinat de structura electronică a generatorului de complex, de natura legăturii chimice dintre acesta și liganzi și de un factor steric (determinat de raportul dintre volumul

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.1.

Legătura dintre numărul de coordinație și raportul: raza generatorului de complex/raza ligand.

Număr de coordinație	Geometria complexului		Raportul razelor
3	trigonală		> 0,155
4	tetraedrică		> 0,225
5	trigonal bipiramidală		> 0,414
6	octaedrică		> 0,144

generatorului de complex și volumul liganzilor — (tabelul 9.1.). Numărul de coordinație poate varia de la 2 la 12, însă cei mai mulți complecși prezintă numărul de coordinație 4 sau 6. În funcție de numărul de coordinație diferă structura combinațiilor complexe.

Liganzii împreună cu generatorul de complex alcătuiesc sfera interioară a complexului, care se scrie între paranteze pătrate.

Sarcina ionului complex se determină cunoscînd numerele de oxidare ale părților componente; exemplu ionul $[Co(NH_3)_5Cl]$ are sarcina 2+ deoarece: generatorul de complex ionul Co are numărul de oxidare 3+, iar dintre liganzi numai clorul are numărul de oxidare —I ceilalți fiind neutri. Sarcina ionului complex este egală și de semn contrar cu suma sarcinilor ionilor din sfera exterioară. Alte exemple:

$K_2[PtCl_6]$ Pt^{4+} $6Cl^-$ deci $[PtCl_6]^{2-}$

$K_3[Fe(CN)_6]$ Fe^{3+} $6CN^-$ deci $[Fe(CN)_6]^{3-}$

$K_4[Fe(CN)_6]$ Fe^{2+} $6CN^-$ deci $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Particulele care alcătuiesc sfera interioară nu pot fi puse individual în evidență; ele sînt „mascate" în ionul complex (exemple în tabelul 9.2).

Tabelul 9.2.

Unele proprietăți fizico-chimice ale soluțiilor combinațiilor complexe ale clorurii de crom cu amoniac.

Complex	Culoare	Ioni de Cl^- precipitabili cu $AgNO_3$	Conductibilitate electrică	Nr. de ioni	Formulare
$CrCl_3 \cdot 6NH_3$	galben	3		4	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$
$CrCl_3 \cdot 5NH_3$	purpuriu	2	scade	3	$[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$
$CrCl_3 \cdot 4NH_3$	verde	1		2	$[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$
$CrCl_3 \cdot 3NH_3$	violet	0	↓	0	$[CrCl_3(NH_3)_3]$

În funcție de sarcina electrică a ionului complex, combinațiile complexe se clasifică în:

— combinații complexe de tip cationic, exemple:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}\ Cl_3;\ [Al(H_2O)_6]^{3+}\ Cl_3;\ [Zn(NH_3)_4]^{2+}\ Cl_2$$

— combinații complexe de tip anionic:

$$K_2[PtCl_6]^{2-};\ K^+[Ag(CN)_2]^-$$

— combinații complexe neutre:

$$Ni(CO)_4;\ [Pt\ Cl_4(NH_3)_2].$$

La *formularea combinațiilor complexe* trebuie să se aibe în vedere că:

— într-o combinație complexă sfera de coordinare este delimitată prin paranteze pătrate;

— în scrierea unei combinații complexe se indică în primul rînd cationul, indiferent dacă este simplu sau complex și apoi anionul;

— în cadrul sferei de coordinare se indică întîi generatorul de complex urmat de liganzi, în ordinea: anionici, neutri și apoi cei organici; ordinea în cadrul fiecărei clase fiind cea alfabetică (exemple în tabelul 9.3).

Nomenclatura combinațiilor complexe adoptată de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată are la bază următoarele reguli:

1. La citirea liganzilor se respectă ordinea alfabetică independent de numărul fiecăruia. Denumirea unui ligand este tratată ca o unitate. Astfel „diamin" este considerat la litera „a" iar „dimetilamin" la litera „d". De exemplu, compusul $K[Co(CN)(CO)_2(NO)]$ se va numi dicarbonilcianonitrozilcobaltat de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.3.

Denumirea unor ioni și combinații complexe.

Ioni sau combinații complexe	Denumire
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	ionul hexacianoferat (III)
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	ionul hexaaminocobalt (III)
$[Co(H_2O)_6]Cl_3$	clorură de hexaaquacobalt (III)
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$	bis (tiosulfato) argentat (I) trisodic
$Ni(CO)_4$	tetracarbonilnichel (0)
$[CoCl(SCN)(NH_3)_4]^+$	tetraminclorosulfocianocobalt (II) clorosulfocianotetraaminocobalt (II)
$[PtCl_4(H_2NCH_2\ CH_2NH_2)]$	tetracloro (etilendiamin) platin (IV)
$K[PtCl_3(C_2H_4)]$	tricloro(etilen)platinat (II) de potasiu
$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$	tetraclorocuprat (II) de tetraaminoplatin (II)
$[Co(NO_2)(NH_3)_5]\ [Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2$	bis diamintetranitrocobaltat (III) de pentaminnitrocobalt (III)

2. La indicarea complecșilor anionici se folosește terminația „at" în timp ce cei cationici sau neutri nu au o terminație specifică.

3. Liganzii anionici, anorganici sau organici capătă terminația „o", în timp ce liganzii cationici sau neutri se vor denumi fără nici o modificare, ca și moleculele respective, cu două excepții importante: moleculele de apă și amoniac care capătă denumirea de „aqua" și respectiv „amin".

4. Prefixele numerice obișnuite sînt utilizate pentru a desemna numărul fiecărui tip de liganzi, cu excepția prefixului „mono" care se omite.

5. Gradul de oxidare al atomului central se indică prin cifra romană, între paranteze ovale, de la sfîrșitul denumirii complexului.

6. Denumirea sferei de coordinare se scrie într-un cuvînt.

În tabelul 9.3. se exemplifică regulile enunțate pentru denumirea ionilor complecși și a combinațiilor complexe.

Scanned with OKEN Scanner

9.2. Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Să se scrie formula unui complex care conține ionii Co^{3+}, K^+ și NO_2^- și molecule NH_3, știind că cifra de coordinație a Co^{III} este 6.

Rezolvare.

$$K[Co(NO_2)_4\,(NH_3)_2]$$

Exemplul 2.

Se cere numărul de oxidare al ionilor complecși de mai jos, cunoscînd numărul de oxidare al generatorului de complex:

a) $[Zn(NH_3)_6]$ Zn^{II}
b) $[Au(CN)_2]$ Au^{III}
c) $[Cr(NH_3)_5Cl]$ Cr^{III}

Rezolvare.

a) $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$
b) $[Au(CN)_2]^-$
c) $[Cr(NH_3)_5\,Cl]^{2+}$

Exemplul 3.

Să se scrie ecuațiile reacțiilor de disociere pentru complecșii:

a) $Cr(NH_3)_5\,Cl_3$
b) $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$
c) $AuCl_4K$

Rezolvare.

a) $[Cr(NH_3)_5\,Cl]\,Cl_2 \rightleftharpoons [...]^{2+} + 2Cl^-$
b) $K_3[Co(NO_2)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [...]^{3-}$
c) $K[AuCl_4] \rightleftharpoons K^+ + [...]^-$

Exemplul 4.

În complexul $K_3[Co(NO_2)_6]$ se înlocuiesc pe rînd ionii NO_2^- cu molecule de apă. Să se arate formulele complecșilor obținuți și numărul de oxidare al ionilor complecși;

$K_3[Co(NO_2)_6]$ ..... 3^-
$K_2[Co(NO_2)_5\,(H_2O)]$ .... 2^-
$K[Co(NO_2)_4\,(H_2O)_2]$ .... 1^-
$[Co(NO_2)_3\,(H_2O)_3]$ ..... neelectrolit
$[Co(NO_2)_2\,(H_2O)_4]\,Cl$.... 1^+
$[Co(NO_2)\,(H_2O)_5]\,Cl_2$.... 2^+
$[Co(H_2O)_6]\,Cl_3$ ..... 3^+

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 5.

Explicați dizolvarea aurului în apă regală (cu exces de acid clorhidric) față de insolubilitatea lui în acizii separați. Să se scrie ecuația reacției de dizolvare.

Rezolvare.

Acidul azotic servește ca agent oxidant, iar acidul clorhidric furnizează ionii de clor, care cu ionul auric formează complexul $[AuCl_4]^-$.

$$Au + 4HCl + HNO_3 \longrightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

9.3. Exerciții propuse

1. Se cere număr de oxidare al ionilor complecși de mai jos, cunoscînd numărul de oxidare al generatorului de complex:

a) $Cu(NH_3)_4$ ....Cu^{II}
b) $Ni(NH_3)_6$ ....Ni^{II}
c) $Cr(H_2O)_4Cl_2$ ..Cr^{III}
d) $Pt(NH_3)_3Cl_3$..Pt^{IV}
e) $Ag(CN)_2$.....Ag^{V}
f) $Co(NH_3)_2Cl_4$..Co^{III}

2. Să se scrie formulele complecșilor:

a) $Co(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$ ..Co^{III}
b) $Pt(NH_3)_3Cl_4$ .....Pt^{IV}
c) $Cu(CN)(NH_3)_3Cl$ ....Cu^{II}

3. Să se scrie formula complexului care conține Co^{III}, NO_2^- și K^+, cifra de coordinație a Co fiind 6.

4. Să se scrie formula complexului care conține Co^{III}, CN^- și K^+, cifra de coordinație a Co, fiind 6.

5. Să se scrie formula complexului care conține Ag^{I}, CN^- și K^+, cifra de coordinație a Ag fiind 2.

6. Să se scrie formula complexului care conține Pt^{IV}, Cl^- și moleculele NH_3, cifra de coordinație a Pt fiind 6.

7. Să se scrie formula complexului care conține Fe^{III}, CN^- și K^+ cifra de coordinație a Fe fiind 6.

8. Să se scrie ecuațiile reacțiilor de disociere ale complecșilor:

a) $Cr(NH_3)_4 \cdot (H_2O)Cl_3$
b) $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_2 \cdot 2NH_3$
c) $Co(NH_3)_5 \cdot (NO_2)_3$
d) $Co(NH_3)_5 . BrSO_4$

Scanned with OKEN Scanner

9. Un complex conține: $Cr(NH_3)_4(H_2O)Cl_3$
Ionul Ag precipită 2/3 din ionii Cl^-. Să se scrie formula complexului.

10. O sare complexă are compoziția: $Co \cdot ClSO_4 \cdot 5NH_3$.
Ionul Ag^+ nu precipită, iar ionul Ba^{2+} precipită $BaSO_4$. Să se scrie formula complexului.

11. Să se scrie formulele celor 3 complecși cloro-aquo-cromici știind că în primul, ionul Ag^+ precipită 1/3 din ionii Cl^-, în al doilea, 2/3 din ionii Cl^- și în al treilea, tot clorul.

12. Cuprul bivalent are cifra de coordinație 4. Să se scrie formulele complecșilor lui cianoamoniacați. Ce număr de oxidare au ionii complecși?

13. În care din sărurile de mai jos, ionul CNS^- va da reacția de culoare cu ionul feric:

$$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \text{ sau } K_3[Fe(CN_6)]$$

14. Se cunosc 2 săruri complexe ale Co, cu aceiași compoziție:

$$Co(NH_3)_5 \cdot BrSO_4$$

În una, ionul Ba^{2+} precipită $BaSO_4$ și ionul Ag^+ nu precipită, în alta, ionul Ag^+ precipită AgBr și ionul Ba^{2+} nu precipită. Să se scrie formulele celor 2 complecși.

15. În care din combinațiile de mai jos, se poate pune în evidență ionul CO^{III}

$$[Co(H_2O)_6]Cl_3 \text{ sau } CoCl_3 \cdot 6H_2O?$$

16. $PtCl_4$ poate forma complecși cu 6,5, 4,3, și 2 molecule de amoniac. Să se scrie formulele lor, arătînd numărul de oxidare al ionilor complecși.

17. $CrCl_3$ anhidră, adiționînd amoniac, poate forma doi complecși. Unul cu 5 și altul cu 6 molecule de amoniac. Să se scrie formulele celor doi complecși, arătînd cît clor precipită ionul Ag^+ în fiecare caz.

18. Scrieți ecuațiile moleculare și ionice ale reacțiilor dintre săruri.

a) $K_3[Fe(CN)_6]$ și $CuSO_4$
b) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ și KCl
c) $K_4[Fe(CN)_6]$ și $Zn(NO_3)_2$

știind că produsele obținute sînt solubile.

19. Să se scrie formulele corecte ale complecșilor: $Pt(NH_3)_4Cl_2$ și $KPt(NH_3)_3Cl_3$, cunoscînd că o soluție de $AgNO_3$, precipită întreaga cantitate de clor din primul complex și nu precipită clorul în cazul celui de al doilea complex.

Scanned with OKEN Scanner

20. Dați exemple de complecși în care numărul de coordinație a ionului central este: 2, 3, 4, 6, 8.

21. Denumiți următorii complecși:

$K_3[Fe(CN)_6]$; $NH_4[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]$, $[Pt(NH_3)_4SO_4]Br_2$,

$[Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl$, $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]_3[Co(NO_2)_6]$.

22. Stabiliți gradul de oxidare al generatorilor de complecși din următoarele combinații:

$Na_2[PtCl_6]$, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, $K_3[Fe\ F_6]$, $[Cr(SCN)_3(H_2O)_3]$.

23. Dați exemple de combinații complexe în care cationii: Ag^+, Fe^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} joacă rol de generatori de complecși.

24. Scrieți ecuația de dizolvare a platinei în apă regală, cunoscînd că se formează ionul complex stabil $[PtCl_6]^{2-}$.

Scanned with OKEN Scanner

10. Calculele arderii combustibililor

10.1. Generalități

Scopul calculelor arderii este de a da indicii numerici care caracterizează un combustibil.

Între altele, aceste calcule cuprind determinarea*:

a) puterii calorice;

b) cantității teoretice și practice de aer necesar arderii unității de combustibil de compoziție dată;

c) compoziției și cantității gazelor de ardere;

d) temperaturii de ardere;

e) densității gazelor de ardere.

Calculele arderii completează caracteristicile unui combustibil și constituie baza oricărui calcul termic.

Date necesare calculelor.

Calculele arderii se efectuează pe baza următoarelor date:

1) compoziția elementară a combustibilului, dată în % greutate sau în % volum;

2) compoziția aerului:

în volume: N_2 — 79,1% și O_2 — 20,9%;

în greutate: N_2 — 76,8% și O_2 — 23,2%;

Raportul N_2/O_2 în volume:

$$\frac{N_2}{O_2} = \frac{79,1}{20,9} = 3,784$$

arată că 1 m³ N O_2 este cuprins în:

$$1\ m^3N\ O_2 + 3,784\ m^3N\ N_2 = 4,784\ m^3N \text{ aer.}$$

---

* În acest capitol, ne ocupăm numai de pct. *b* și pct. *c*, urmate de un bilanț al materialelor.

* 1 m³N (normal) — 1 m³ gaz uscat la 0°C și 760 mm Hg.

Scanned with OKEN Scanner

3) se conduce calculul considerînd aerul și gazele de ardere la condiții normale;

4) excesul de aer.

Înțelegem prin „aer teoretic necesar" cantitatea de aer calculată pe baza ecuațiilor reacțiilor de ardere. Consumul practic de aer depășește de obicei consumul teoretic și depinde, între altele, de starea de agregare a combustibilului.

Diferența dintre aerul practic consumat și aerul teoretic calculat se numește *exces de aer* și este cu atît mai mic, cu cît este mai intim amestecul dintre combustibili și aer.

Raportul dintre aerul practic și aerul teoretic, se numește coeficient de exces de aer (α), ale cărui valori depind de starea de agregare a combustibilului.

— solid, bulgări ..... $\alpha = 1{,}5 - 2{,}0$
— solid, pulbere ..... $\alpha = 1{,}2 - 1{,}25$
— lichid ..... $\alpha = 1{,}1 - 1{,}15$
— gazos ..... $\alpha = 1{,}05 - 1{,}10$.

10.2. Aplicații rezolvate

Exemplul 1.

Să se determine consumul teoretic de aer pentru 1 kg C pur.

Rezolvare.

Calculul în masă

a) ecuația reacției de ardere:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

b) cantitatea de oxigen:

$$\frac{1 \times 32}{12} = 2{,}67 \text{ kg } O_2$$

c) cantitatea de azot:

$$\frac{2{,}67 \times 76{,}8}{23{,}2} \simeq 8{,}83 \text{ kg } N_2$$

d) aerul ($N_2 + O_2$):

$$8{,}83 + 2{,}67 = 11{,}50 \text{ kg aer}$$

sau:

$$11{,}50 : 1{,}293 = 8{,}9 \text{ m}^3 \text{ aer}$$

Scanned with OKEN Scanner

Calculul în volume

Se lucrează în volume molare (V_m) raportate la 1 kmol de substanță.
în cazul exemplului prezentat, 1 kg C reprezintă:

$$1 : 12 \simeq 0{,}083 V_m \text{ C}$$

a) ecuația reacției de ardere:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

b) cantitatea de oxigen:

$$\frac{1 \times 0{,}083}{1} = 0{,}083 V_m \text{ } O_2$$

c) cantitatea de azot:

$$0{,}083 \times 3{,}784 \simeq 0{,}314 V_m \text{ } N_2$$

d) aerul ($N_2 + O_2$):

$$0{,}314 + 0{,}083 \simeq 0{,}397 V_m \text{ aer}$$

sau

$$0{,}397 \times 22{,}4 \simeq 8{,}9 \text{ m}^3 \text{ aer}$$

NOTA

După cum se observă, ambele moduri de calcul conduc la același rezultat. În practică se preferă calculul în volume, fiind mai comod.

Compoziția și cantitatea gazelor de ardere

Gazele de ardere sînt componente necombustibile, cuprinse în aer (aici, N_2) și în combustibilul dat (aici nu este cazul) sau rezultate prin ardere (aici, CO_2). Deci, compoziția: N_2 și CO_2.
Cantitatea gazelor de ardere se poate exprima fie în m³, fie în kg.
CO_2 (din ecuația reacției):

sau:

$$0{,}083 \times 44 \simeq 3{,}652 \text{ kg } CO_2$$

$$\frac{3{,}652 \times 22{,}4}{44} \simeq 1{,}86 \text{ m}^3 \text{ } CO_2$$

N_2(calculat mai sus) = 8,83 kg

sau:

$$0{,}314 \times 22{,}4 \simeq 7{,}03 \text{ m}^3 \text{ } N_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Bilanțul materialelor

Constituie o verificare a calculelor și se întocmește numai în unități de greutate (kg), în baza legii conservării:

Intrate:	C	....1,00 kg		
	aer	....2,67 kg	Total:	
	N_2	....8,83 kg	12,50	kg
Ieșite:	CO_2	....3,652 kg	Total:	
	N_2	....8,83 kg	12,482	kg

Eroare de calcul:*

$$12{,}50 - 12{,}482 = 0{,}018 \text{ și}$$

$$\frac{0{,}018}{12{,}50} \times 100 \simeq 0{,}14\%$$

Exemplul 2. Calculul arderii unui combustibil gazos.
Să se efectueze calculele arderii pentru un gaz de furnal de compoziția:

$$H_2 - 4\%;\ CO - 28\%;\ CO_2 - 8\%;\ N_2 - 60\%$$

pentru $\alpha = 1$ și baza de calcul 100 m^3 gaz.

Rezolvare.
Aerul teoretic necesar

a) $H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$ vap. (1)

$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$ (2)

b) oxigenul consumat:

pentru H_2 $\dfrac{4 \times 11{,}2}{22{,}4} = 2\ m^3$

pentru CO $\dfrac{28 \times 11{,}2}{22{,}4} = 14\ m^3$

Total: 16 m^3 O_2

c) azotul intrat:

$$16 \times 3{,}784 = 60{,}5\ m^3 N_2$$

d) aerul ($N_2 + O_2$): 76,5 m^3

* La un calcul condus exact (nu la rigla de calcul, cum au procedat autorii), eroarea ar fi fost și mai mică. În orice caz, eroarea obținută este mult sub limitele admise.

Scanned with OKEN Scanner

Gazele de ardere

Compoziția și cantitatea:

din combustibili:	CO_2	8	m^3
	N_2	60	m^3
din aer:	N_2	60,5	m^3
din ecuații:	H_2O	4	m^3
	CO_2	28	m^3

Bilanțul materialelor

a) intrate.

combustibil:	H_2	4	m^3 sau	0,35	kg
	CO	28	m^3 sau	35,0	kg
	CO_2	8	m^3 sau	15,4	kg
	N_2	60	m^3 sau	75,0	kg
aer:	O_2	16	m^3 sau	22,8	kg
	N_2	60,5	m^3 sau	75,8	kg
				224,35	kg

b) ieșite (v. gaze de ardere)

	CO_2	8	m^3 sau	15,4	kg
	N_2	60	m^3 sau	75,0	kg
	N_2	60,5	m^3 sau	75,8	kg
	H_2O	4	m^3 sau	3,21	kg
	CO_2	28	m^3 sau	55,0	kg
			Total	224,41	kg

c) eroarea.

$$\frac{224{,}41 - 224{,}35}{224{,}41} \times 100 \simeq 0{,}02\%$$

Exemplul 3. Calculul arderii pentru un combustibil solid. Să se efectueze calculele arderii pentru un cărbune brun (Petroșani) de compoziția:

C — 70% N_2 — 5% apă (W) — 4%

H_2 — 5% S — 2% cenușă (A) — 5%

O_2 — 9%

pentru $\alpha = 1$ și baza de calcul 100 kg cărbune.

Rezolvare. La început calculăm H_2 disponibil, considerînd că cele 9 kg oxigen se unesc cu $9 \times \frac{1}{8} \simeq 1{,}1$ kg din hidrogen pentru a forma apă.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, lucrăm în calcule numai cu:

$$5{,}0 - 1{,}1 = 3{,}9 \text{ kg } H_2$$

Aerul teoretic necesar

a) lucrăm cu:

$70 : 12 \simeq 5V_m$ C

$3{,}9 : 2 \simeq 1{,}95V_m$ H_2

$2 : 32 \simeq 0{,}06V_m$ S

b) $C + O_2 \longrightarrow CO_2$

$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$ vap.

$S + O_2 \longrightarrow SO_2$

c) oxigenul consumat:

pentru C	$5{,}85V_m$ O_2	Total: $6{,}88\ V_m\ O_2$
pentru H_2	$0{,}97V_m$ O_2	
pentru S	$0{,}06V_m$ O_2	

d) azotul intrat:

$$6{,}88 \times 3{,}784 \simeq 37{,}8V_m \text{ } N_2$$

e) aerul $(N_2 + O_2) = 44{,}68V_m$ aer sau 1000 m³ aer.

Gazele de ardere

compoziția și cantitatea:

din combustibil:	N_2	5 kg	sau	40 m³
din aer:				
din ecuații:	N_2 —	37,8 kg	sau	84,5 m³
	CO_2 —	257 kg	sau	132 m³
	H_2O —	35 kg	sau	43,6 m³
	SO_2 —	10 kg	sau	3,5 m³

Bilanțul materialelor

a) intrate

combustibilul	100 kg
aerul	
N_2 —	1060 kg
O_2 —	220 kg
Total	1380 kg

b) ieșite

din combustibil: N_2 —	5 kg
W —	4 kg
A —	5 kg

Scanned with OKEN Scanner

din aer:	N_2	— 1060 kg
din ecuații:	CO_2	— 257 kg
	H_2O	— 35 kg
	SO_2	— 10 kg
Total		1376 kg

c) eroarea

$$\frac{1380 - 1376}{1380} \times 100 \simeq 0{,}3\%.$$

10.3. Exerciții propuse

1. Să se efectueze calculele arderii (teoretic) pentru:

a) 1 kg S;
b) 1 kg H_2;
c) 1 m^3 CH_4
d) 1 m^3 C_2H_2

2. Idem pentru amestecurile combustibile (% greutate):

a) C — 95%, S — 5%;
b) C — 90%, S — 5%, H_2 — 5%;
c) C — 85%, S — 5%, H_2 — 5%, H_2O — 5%;
d) C — 80%, S — 5%, H_2 — 5%, H_2O — 5%, N_2 — 5%;

3. Idem (% volum):

a) H_2 — 50%, CO — 50%;
b) H_2 — 30%, CO — 30%, CH_4 — 40%;
c) H_2 — 30%, CO — 30%, CH_4 — 30%, H_2O — 10%;
d) H_2 — 20%, CO — 30%, CH_4 — 30%, N_2 — 20%.

4. Idem, pentru cărbunii (% greutate):

a) C — 50%, H_2 — 5%, S — 2%, O_2 — 3%, N_2 — 2%, cenușă — 10%, apă — 28%;
b) C — 65%, H_2 — 2%, S — 2%, O_2 — 4%, N_2 — 6%, cenușă — 5%, apă — 16%;
c) C — 57%, H_2 — 3%, S — 1%, O_2 — 4%, N_2 — 10%, cenușă — 9%, apă — 16%;
d) C — 86%, H_2 — 3,5%, S — 2%, O_2 — 3%, N_2 — 2%, cenușă — 4%, apă — 1% (huilă antracitoasă);
e) C — 40%, H_2 — 3%, S — 1,5%, O_2 — 3%, N_2 — 10%, cenușă — 8%, apă — 34% (lignit de Doicești).

Scanned with OKEN Scanner

5. Idem, pentru gazele industriale (% volum):

a) gaz de iluminat:
H — 51%, CO — 8%, CH_4 — 32%, C_2H_4 — 4%, CO_2 — 30%, N_2 — 3%;

b) gaz natural:
CH_4 — 90%, CO_2 — 8%, C_2H_4 — 2%;

c) gaz industrial:
CH_4 — 90%, C_2H_4 — 4%, CO — 6%;

d) gaz de furnal:
CO — 30%, H_2 — 35%, CO_2 — 7%, N_2 — 28%;

e) H_2 — 50%, CH_4 — 35%, C_2H_4 — 3%, CO — 8%, N_2 — 3%, CO_2 — 1%.

Scanned with OKEN Scanner

11. Probleme generale și de concurs

1. Se dă un amestec de gaze (în condiții normale): 0,5 mol CO_2; 33,6 l CO; 5 atom-g N; 7 g H_2.

Se cere:

1) compoziția (în % mol) a amestecului;
2) M_{medie} ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului;
3) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) necesar pentru arderea amestecului;
4) consumul de calcar cu 20% steril necesar pentru obținerea CO_2 dat și masa soluției 1% $Ca(OH)_2$ care absoarbe CO_2 (se obține o sare neutră);
5) presupunînd că se pun în situația de a reacționa N_2 și H_2 dat, să se arate dacă reacția este totală (discuție) și volumul soluției 1m ce se obține cu NH_3 rezultat din reacție.

Răspuns.

1) CO_2 — 6,25%, N_2 — 31,25%, CO — 18,75%, H_2 — 43,75%;
2) $M_{medie} = 17,6$; $\rho_{medie} = 0,75$ g/l; $d_{aer} = 0,6$;
3) (ptr. CO și H_2) 84 + 196 = 280 l aer;
4) 62,5 g calcar 80% și 3700 g soluție 1% $Ca(OH)_2$;
5) reacția nu este totală, se consumă H_2, în exces 38,2 g N_2; 39,5 g NH_3 și 2320 cm^3 soluție.

2. Se dau 4 tone amestec de: 30% calcar de 80% puritate; 30% piatră de var cu 10% steril; 40% dolomit cu 15% impurități, cei trei componenți se găsesc în proporții egale.

Se cere:

1) volumul CO_2 (în condiții normale) rezultat la descompunerea termică a amestecului;
2) cantitatea de carbid de 90% puritate ce se poate fabrica cu CaO rezultat la descompunere;

Scanned with OKEN Scanner

3) masa soluției 45% KOH (în t) care absoarbe CO_2 rezultat din $MgCO_3$ conținut în dolomit, (se obține o sare neutră);
4) volumul soluției 10 *n* NaOH (în m^3) care absoarbe CO_2 de la pct. 1. (se obține o sare neutră).

Rezultate.

1) 790 m^3 CO_2;
2) ~ 1930 kg carbid 90%;
3) 2 t soluție 45% KOH;
4) 5,45 m^3 soluție 10 *n* NaOH.

3. Se fabrică 89,6 m^3 CO_2 (c.n) prin 4 metode diferite:
1) prin arderea unui cărbune cu 20% steril; se cere consumul de cărbune și volumul de aer (cu 20% vol O_2 (necesar;
2) prin acțiunea H_2SO_4 asupra unui calcar de 80% puritate; se cere consumul de acid și de calcar;
3) prin fermentarea glucozei; se cere consumul de glucoză și numărul de l de C_2H_5OH rezultat ($\rho = 0{,}8$ g/cm^3);
4) prin descompunerea termică a unui calcar cu 10% gangă; se cere volumul apei lichide care, „stinge varul" rezultat la descompunere și consumul de calcar.

Rezultate.

1) 60 kg cărbune 80% și 448 m^3 aer;
2) 392 kg H_2SO_4 și 500 kg calcar 80%;
3) 360 kg $C_6H_{12}O_6$ și 230 l C_2H_5OH;
4) 72 l H_2O și 444 kg calcar 90%.

4. Se obțin cîte 5 kmol NH_3 prin 3 metode diferite:
a) prin acțiunea $Ca(OH)_2$ asupra unui țipirig cu 10% impurități.
b) din cianamidă de calciu;
c) prin sinteză directă.

Se cere:

1) să se scrie ecuațiile reacțiilor;
2) consumul de soluție 2% $Ca(OH)_2$ și de țipirig în metoda (*a*);
3) consumul de calcar 80% puritate și de cărbune cu 20% steril la obținerea cianamidei de calciu (*b*);
4) consumul de soluție 20% NaCl, care prin electroliză conduce la H_2 necesar în metoda (*c*);
5) cantitatea de HNO_3 ce se obține prin oxidarea catalitică a NH_3 total.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultate.

2) 9250 kg soluție 2% $Ca(OH)_2$ și 297,2 kg țipirig 90%;
3) 312,5 kg calcar 80% și 112,5 kg cărbune 80%;
4) 4387,5 kg soluție 20% NaCl;
5) 630 kg HNO_3.

5. Piatra vînătă, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, se obține industrial:

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{5H_2O} 2CuSO_4 \cdot 5H_2O + 2H_2O$$

Se pornește de la 400 kg cupru brut cu 20% impurități, randamentul reacției fiind 90%.

Se cere:

1) molaritatea și normalitatea soluției de acid știind că se consumă 980 kg soluție H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}34$ g/cm^3:
2) consumul de aer (cu 1/5 vol. O_2) necesar la fabricarea pietrei vinete;
3) cantitatea de sare obținută (kg și kmol) și compoziția sării, exprimată în două moduri;
4) masa soluției (în t) obținută cu sarea de la pct. 3, știind că soluția are concentrația de 41% în raport cu sarea anhidră.

Rezultate.

1) $m \simeq 6{,}9$ și $n \simeq 13{,}8$;
2) 200 m^3 aer;
3) $\sim$ 4,5 kmol sau 1125 kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;
   Cu: S: O: H_2O = 32: 16: 32 :45 sau
   25,6% Cu, 12,8% S; 25,6% O_2; 36% H_2O
4) 1,756 t soluție.

6. Se dă 10,2 kg aliaj echimolecular de Al—Mg, care reacționează cu o soluție 4,9% H_2SO_4 și rezultă 11,2 m^3 H_2 (condiții normale).

Se cere:

1) compoziția procentuală a aliajului;
2) cantitatea de pirită cu 70% steril necesară pentru obținerea H_2SO_4 consumat;
3) concentrația % a 50 kg soluție NH_3 ce se poate obține din H_2 degajat;
4) cantitatea de NaCl ce trebuie electrolizată (în soluție apoasă) pentru a obține NaOH necesar neutralizării H_2SO_4; să se scrie schema electrolizei;
5) masa soluției de acid consumat, precum și d_{aer} a H_2.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultate.

1) 5,4 kg Al (52,8%) și 4,8 kg Mg (47,2%);
2) 49 kg H_2SO_4 și 100 kg pirită 30%;
3) 4,7 kg NH_3 și $c = 11,4\%$;
4) 58,5 kg NaCl;
5) 1000 kg soluție 4,9% și $\rho = 0,09$ g/l, $d_{aer} = 0,069$.

7. Se dă 18,2 g amestec de Al și Cu.

a) un volum x de soluție HCl 1/5 m dizolvă Al și rezultă 6,72 l H_2, cu care se reduce Fe_2O_3 la metal;

b) după tratare corespunzătoare, Cu rămas se dizolvă în y cm^3 soluție H_2SO_4 0,2 n, iar sarea rezultată se trece într-o soluție 25% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Se cere:
1) compoziția % a amestecului; să se arate dacă amestecul este (sau nu) echimolecular;
2) volumul x al soluției de HCl;
3) numărul de echiv-g Fe_2O_3 ce se reduc cu H_2 degajat;
4) volumul y al soluției de H_2SO_4;
5) masa soluției de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Rezultate.

1) 5,4 g Al (29.7%) și 12,8 g Cu (70,3%); da, deoarece $5,4 \cdot 12,8 = 27 : 64$;
2) 3000 cm^3 soție HCl 1/5 m;
3) 16 g sau 0,6 echiv-g Fe_2O_3;
4) 4000 cm^3 soluție H_2SO_4 0,2 n;
5) 200 g soluție 25% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

8. Se supun electrolizei 0,4 m^3 soluție apoasă de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $n/2$, în două etape.

a) în prima etapă pînă cînd normalitatea scade la $n/10$ la volum constant, metalul separat, acoperă (pe toate părțile) 1000 piese de oțel de 20 × 10 × 5 cm (se dă $\rho_{Cu} = 8,9$ g/cm^3);

b) în a doua etapă, se continuă electroliza, sub un curent de 10 A, timp de 100,5 h.

Se cere:
1) reacțiile ce au loc în procesul din electroliză;
2) grosimea stratului de metal depus în prima etapă;
3) să se arate dacă în etapa a doua, electroliza este totală (discuție);
4) normalitatea soluției finale;
5) randamentul de curent, în etapa a doua dacă s-ar fi depus 900 g metal;
6) cantitățile de sare descompusă în cele două etape;
7) volumul gazului separat la anod, în cele două etape.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultate.

2) $8{,}2 \times 10^{-4}$ cm;
3) nu, mai rămîn 312 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;
4) 0,0062 ($\sim n/40$);
5) $\eta_c = 75\%$;
6) (20 + 4,7) kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;
7) 0,88 + 0,21 = 1,09 m^3O_2.

9. Într-un cilindru de oțel de 40 l se găsește O_2 la 150 atm și 0°C. Din cilindru se scot:

a) în prima etapă, 50 mol gaz, folosit la oxidarea NH_3 la HNO_3 după schema:

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O;$$

b) în a doua etapă, 40 mol gaz, folosit la oxidarea H_2S la SO_2, după schema:

$$H_2S + O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O.$$

Se cere:
1) presiunea gazului rămas în cilindru, după fiecare etapă;
2) să se analizeze procesul redox la pct. a. și masa soluției 28%/KOH care transformă HNO_3 în KNO_3;
3) să se analizeze și procesul redox de la pct. b. și volumul soluției 0,1 n $Ca(OH)_2$ care transformă SO_2 în stare acidă;
4) capacitatea cilindrului care cuprinde SO_2 la 27°C și 0,1 atm.

Rezultate.

1) 122 atm, respectiv 99,6 atm;
2) 5 kg soluție 28% KOH;
3) 267 m^3 soluție 0,1 n $Ca(OH)_2$;
4) 6560 l.

10. Într-un cilindru de 40 l se găsește SO_2 la 27°C și 3,07 atm SO_2 se trece într-o soluție 20% NaOH și se obține o sare acidă A.

Se cere:
1) cantitatea de pirită cu 70% steril și volumul de aer (cu 20% vol. O_2) consumat la obținerea SO_2;
2) masa soluției de NaOH care absoarbe SO_2 și molaritatea soluției, considerînd ρ soluție $\simeq 1$ g/cm^3;
3) masa soluției 1% $Ca(OH)_2$ care absoarbe aceeași cantitate de SO_2, știind că se obține o sare acidă B;
=se cere conținutul % de metal al sării B.
4) cantitatea de H_2SO_4 ce se poate obține din SO_2 dat, dacă randamentul trecerii SO_2 în SO_3 este de 95%;

Scanned with OKEN Scanner

5) numărul de sticle de 1/4 l în care s-ar putea păstra H_2SO_4, cunoscînd ρ $H_2SO_4 = 1{,}84$ g/cm³;
6) să se dea 1—2 exemple de reacții din care să rezulte caracterul oxidant, respectiv reducător al SO_2.

Rezultate.

1) 112 l SO_2 în c.n.; 1000 g pirită 30% și 770 l aer;
2) 1000 g soluție 20% NaOH și $m = 5$;
3) 18,5 kg soluție 1% $Ca(OH)_2$ și 19,8% Ca;
4) 465 g H_2SO_4;
5) 1 sticlă de 1/4 l;
6) SO_2 oxidant: $SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 3S + 2H_2O$

$$SO_2 + C \longrightarrow S + 2CO$$

SO_2 reducător: $SO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO_2$

$$SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{2H_2O} H_2SO_4 + 2HCl$$

11. Se amestecă:

800 g soluție 14% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}095$ g/cm³
600 g soluție 20% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}14$ g/cm³
400 g soluție 60% H_2SO_4 cu $\rho = 1{,}52$ g/cm³
1200 cm³ apă distilată.

Se cere concentrația procentuală, molaritatea și normalitatea soluției finale.

Rezultate.

$$c = 16\%,\ m \simeq 2{,}85,\ n \simeq 5{,}70$$

12. Se dă 9,1 g amestec echimolecular de Al și Cu, care se dizolvă în 302,5 cm³ soluție 30% HNO_3 (ce conține 354 g acid la litru). Rezultă 4,68 l amestec de gaze.

Se cere: 1) compoziția % a amestecului de metale;
2) densitatea soluției de HNO_3;
3) compoziția % a amestecului de gaze;
4) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului de gaze.

Rezultate.

1) 2,7 g Al (30%) și 6,4 g Cu (70%);
2) 1,18 g/cm³;
3) 3,36 l H_2(72%) și 1,32 l NO (23%);
4) $M_{medie} \simeq 9{,}28$; $\rho_{medie} \simeq 0{,}41$ g/l; $d_{aer} \simeq 0{,}32$.

Scanned with OKEN Scanner

13. Se dă 18,2 g amestec de Al și Cu, care se tratează cu 107,4 g soluție HCl 20,39% (ce conține 224,29 g acid la litru). Se dizolvă tot Al. Cuprul rămas, se dizolvă complet într-o soluție 50% HNO_3 (ce conține 655 g acid la litru).

Se cere: 1) compoziția % a amestecului de metale; să se arate dacă amestecul este (sau nu) echimolecular;
2) densitatea și molaritatea soluției de HCl;
3) masa, densitatea și molaritatea soluției de HNO_3.

Rezultate.

1) 5,4 g Al (29,7%) și 12,8 g Cu (70,3%); da, deoarece 5,4 : 12,8 = 27 : 64;
2) $\rho \simeq 1{,}1$ g/cm³ și $m \simeq 6{,}1$;
3) 67,2 g; $\rho = 1{,}31$ g/cm³ și $n \simeq 10{,}3$.

14. Se dă 500 cm³ soluție H_2SO_4 de concentrație 50% și care conține 700 g acid/l. Se adaugă 50 mol apă.

Se cere: 1) densitatea soluției inițiale;
2) concentrația % a soluției finale;
3) densitatea soluției finale;

Rezultate.

1) 1,4 g/cm³
2) $c \simeq 21{,}8\%$
3) $\rho \simeq 1{,}15$ g/cm³

15. Se dă 1,2 l soluție 50% și 13,45 *m* KOH, la care se adaugă 1/25 kmol apă.

Se cere: 1) densitatea soluției inițiale de KOH;
2) $c\%$ și ρ a soluției finale;
3) ρ și volumul soluției 30% și 9,5 *n* HCl care neutralizează soluția de KOH.

Rezultate.

1) $\rho \simeq 1{,}5$ g/cm³;
2) $c = 35{,}7\%$ și $\rho \simeq 1{,}3$ g/cm³;
3) $\rho \simeq 1{,}15$ g/cm³ și $v \simeq 1700$ cm³.

16. Se dă o bucată de fer curat, de 280 g. Se atacă la început cu 494 cm³ soluția HCl 26,2% ($\rho = 1{,}13$ g/cm³). Fe nereacționat se tratează în continuare cu 450 cm³ soluție 51% H_2SO_4 ($\rho = 1{,}4$ g/cm³).

Se cere: 1) molaritatea soluției de HCl și normalitatea soluției de H_2SO_4;
2) cantitățile de metal dizolvate în cei doi acizi;
3) volumul de gaz degajat în cele două reacții;
4) volumul soluției de H_2SO_4 nereacționat.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultate.

1) $m = 8,1$ și $n = 14,6$;
2) $112 + 168 = 280$ g Fe;
3) $44,8 + 67,2 = 112$ l H_2;
4) 27 g H_2SO_4 și 38 cm^3 soluție 51%.

17. Se dă un amestec de CO_2, CO și N_2. cu volumul de 179,2 m^3. Se cere:
1) volumul și numărul de kmol CO_2 știind că este absorbit în 400 kg soluție 20% NaOH;
2) volumul și numărul de kmol CO știind că prin arderea CO, masa amestecului crește cu 64 kg;
3) volumul și numărul de kmol N_2;
4) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului.

Rezultate.

1) 22,4 m^3 sau 1 kmol CO_2;
2) 89,6 m^3 sau 4 kmol CO;
3) 67,2 m^3 sau 3 kmol N_2;
4) 12,5% CO_2; 50% CO; 37,5% N_2;
$M_{medie} \simeq 30$; $\rho_{medie} \simeq 1,34$ g/l; $d_{aer} \simeq 1,03$.

18. Prin ardere în exces de aer a 100 m^3 amestec de gaze (c.n.) format din H_2 CH_4, CO, se produce o contracție de volum de 155,25 m^3, (la 1 atm și la 20°C) și se formează 58,2 m^3 CO_2, măsurați la presiune de 1,5 atm și temperatură de 20°C.

Se cere:
a) ecuațiile reacțiilor de ardere;
b) compoziția % vol. a amestecului;
c) masa moleculară medie, densitatea și densitatea relativă față de aer a amestecului;
d) volumul de aer necesar arderii;
e) ce cantitate de uree se poate obține din CO_2 dat și ce cantitate de NH_3 în kmoli și m^3 ar fi necesară?
f) cît cărbune cu 35% steril ar fi dat prin ardere cantitatea de CO_2 din amestecul inițial, și ce volum de aer suplimentar s-ar fi consumat?

Rezultate.

b) 27% H_2; 46% CH_4; 27% CO.
c) 15,46; 0,689.

19. Se dă 100 kg aliaj Cu—Al. O jumătate din cantitate reacționează cu soluție de H_2SO_4 98%, iar cealaltă jumătate cu o soluție de NaOH 5 *m*. Știind că volumul total de H_2 rezultat, poate forma 448 m^3 NH_3 (c.n.).

Scanned with OKEN Scanner

Se cere:

a) ecuațiile chimice;
b) compoziția procentuală a aliajului;
c) cantitățile de H_2SO_4 98% și NaOH 5 *m* consumată;
d) volumul de soluție NaOH 0,5 *n* necesar absorbției gazului ce rezultă din reacția H_2SO_4 cu jumătate din cantitatea de aliaj;
e) volumul soluției de iod *n*/2 ce s-ar decolora sub acțiunea aceleiași cantități de gaz de la punctul *d*;

Rezultate.

b) 54% Al; 46% Cu;
c) 221,4 kg; 200 l;
d) 1,43 m^3.

20. Se reduc aluminotermic 0,5 moli Fe_0O_3.

Se cere: 1) cantitatea de Al necesar în reacție (în g și atom-g); g
2) cantitatea de H_2SO_4, care dizolvă Al_2O_3 format (în și mol);
3) volumul de H_2 rezultat prin acțiunea H_2O vap. asupra Fe încălzit rezultat de la pct. 1;
4) densitatea și densitatea față de aer a H_2; de cîte ori este mai greu aerul decît H_2?

Rezultate.

1) 27 g sau 1 atom-g Al;
2) 147 g sau 1,5 mol H_2SO_4;
3) $\simeq$ 30 l H_2;
4) 0,09 g/l; 0,069; 14,5 ori.

21. Un mineral conține:

34,66% Cu; 30,68% Fe; 34,66% S.

Se cere: 1) formula combinației conținută în mineral;
2) cantitatea de Cu ce se obține din 10 t mineral cu 20% impurități;
3) cantitatea de piatră vînătă de 90% puritate ce se obține din Cu de la pct. 2;
4) 1/1000 din piatra vînătă de la pct. 3 se dizolvă în 10 l apă; se cere *c*%, *m*, *n*, a soluției în raport cu sarea anhidră.

Rezultate.

1) $CuFeS_2$;
2) $\simeq$ 2772 kg Cu;
3) $\simeq$ 1200 kg piatră vînătă 90%;
4) $\simeq$ 41%.

Scanned with OKEN Scanner

22. O cantitate de aliaj Cu—Al care conține 7,8% Al, se tratează cu o soluție 7,1% HCl. Se dizolvă numai Al și se obțin 0,15 kmol H_2.

Se cere: 1) masa soluției de HCl consumat;
2) cantitatea de aliaj; să se arate dacă aliajul este (sau nu) echimolecular;
3) volumul apei lichide ce trebuie electrolizată pentru a obține H_2 degajat conform p. 1;
4) cantitatea de piatră vînătă de 90% puritate ce se obține din Cu din aliaj, dacă $\eta = 90\%$.

Rezultate.

1) 1542 kg soluție HCl 7,1%;
2) 34,7 kg aliaj (2,7 kg Al și 32 kg Cu) nu, deoarece $\frac{2,7}{32} \neq \frac{27}{64}$;
3) 2,7 l H_2O lichidă;
4) 125 kg piatră vînătă 90%.

23. O cantitate x de blendă cu 20% steril, se supune prăjirii și rezultă 243 kg ZnO și 67,2 m^3 SO_2.

Se cere: 1) cantitatea x de blendă;
2) masa soluției 49% de H_2SO_4 ce se poate obține din SO_2 dat, dacă η transformării $SO_2 \rightarrow SO_3$ este 90%;
3) volumul de aer (cu 1/5 vol. O_2) necesar prăjirii blendei;
4) conținutul % de Zn și de S în blendă.

Rezultate.

1) 195 kg Zn; 96 kg S; 291 kg ZnS; 364 kg blendă;
2) 265 kg H_2SO_4 și 542 kg soluție 49%;
3) 1008 m^3 aer;
4) 53,7% Zn, 26,3% S; 20% impurități.

24. O soluție 36,5% HCl se adaugă la un amestec de Cu_2S și ZnO. Oxidul se dizolvă, iar sulfura rămasă, după separare, se supune prăjirii și rezultă Cu_2O și SO_2.

Se cere: 1) cantitatea de ZnO, dacă pentru dizolvarea lui se consumă 400 kg soluție HCl;
2) cantitatea de Cu_2S dacă la prăjirea ei se obțin 89,6 m^3 SO_2;
3) volumul de aer (cu 1/5 vol O_2) consumat la prăjirea Cu_2S;
4) compoziția % a aliajului care s-ar forma cu Zn din ZnO și Cu din Cu_2S.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultate.

1) 162 kg ZnO;
2) 640 kg Cu_2S;
3) 672 kg aer;
4) 20,25% Zn; 79,75% Cu.

25. Se dă 1 t minereu cu 30% Fe_2O_3. Fe_2O_3 conținut se reduce aluminotermic.

Se cere:
1) să se scrie ecuația reacției;
2) cantitatea de fontă cu 5%C ce se obține cu Fe rezultat la punctul 1;
3) masa soluției H_2SO_4 49% care dizolvă oxidul rezultat din reacție;
4) presupunînd că cele două metale, Al intrat și Fe ieșit din reacție ar forma un aliaj, să se determine compoziția aliajului.

Rezultate.

R. 1) $Fe_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3$
2) 220 kg fontă cu 5% C;
3) 1120 kg;
4) 32,2% Al; 67,5% Fe.

26. 1600 kg concentrat de cupru conține 600 kg covelină cu 20% impurități, restul fiind alcătuit din calcozină cu 20% steril. La prăjirea concentratului, rezultă 10 kmol SO_2.

Se cere:
a) compoziția și puritatea concentratului;
b) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) consumat la prăjire;
c) volumul soluției H_2SO_4 10 n ce se poate obține (cu $\eta = 80\%$) din 1/10 din SO_2 rezultat la prăjire.

Rezultate.

a) 600 kg corelină (480 kg CuS — 30%);
1000 kg calcozină (800 kg Cu_2S—50%);
320 kg impurități—20%;
b) 1680 m^3 aer;
c) 160 l soluție H_2SO_4 10n.

27. Se consideră 18 g amestec **A** de:

MgO, CuO, $MgSO_4$ și $CuSO_4$

Cei doi oxizi (MgO și CuO) formează 4 g amestec oarecare **B**, în care raportul de masă al componenților este 1: 1.

Scanned with OKEN Scanner

Cei doi sulfați ($MgSO_4$ și $CuSO_4$) formează un amestec echimolecular **C**.

Se cere compoziția amestecului **A**, exprimat prin raportul molar și raportul de masă al componenților.

Rezultate.

raport molar:

$$MgO : CuO : MgSO_4 : CuSO_4 = 2 : 1 : 2 : 2$$

raport de masă:

$$MgO : CuO : MgSO_4 : CuSO_4 = 1 : 1 : 3 : 4$$

28. O substanță **A** (un hidrat) conține:

25,6% Cu 12,8% S 25,6% O 36% H_2O

0,2 mol substanță **A** se dizolvă în 450 cm^3 apă distilată și se obține o soluție **S**, cu $\rho \simeq 1{,}1\ g/cm^3$.
Se cere concentrația procentuală, molară și normală a soluției **S**, în raport cu sarea anhidră.

Rezultate.

$$c = 6{,}4\%\ ;\ m = 0{,}44\ ;\ n = 0{,}88.$$

29. Se dă 2 probe (A și B) de 10 g fiecare, dintr-un aliaj al ferului cu carbonul. Știind că:

(A) carbonul conținut reduce la metale 2,53 g amestec echimolecular de CuO și FeO;

(B) hidrogenul rezultat la dizolvarea fierului conținut într-un acid (3,96 l) reduce 13,43 g amestec oarecare de FeO și CuO.

Se cere: a) conținutul % de carbon în cele două probe și compoziția celor două amestecuri;

b) să se arate care (din probele A și B) este o fontă și care este un oțel.

Rezultate.

a) proba **A**: 1,2 g FeO și 1,33 g CuO

4%C — este o fontă

b) proba **B**: 5,83 g FeO și 7,6 g CuO

1% C — este un oțel.

Scanned with OKEN Scanner

30. Trei băi electrolitice — legate în serie — conțin soluții de $MgSO_4$, $FeSO_4$ respectiv $CuSO_4$.

Volumul fiecărei soluții fiind de 500 cm^3 și electroliza fiind totală, în prima baie se separă 4,8 g Mg.

Se cere: a) cantitățile de metal separate în celelalte două băi;
b) cantitățile de săruri descompuse;
c) molaritatea și normalitatea soluțiilor inițiale.

NOTĂ. Să se rezolve și fără calcule (judecata se va face în atom-g respectiv în mol).

Rezultate.

a) 4,8 g Mg; 11,2 g Fe; 12,8 g CuO deci cîte 0,2 atom-g din fiecare metal;
b) cîte 0,2 mol din fiecare sare;
c) în toate cazurile: $m = 0{,}4$ și $n = 0{,}8$.

31. 3,136 l hidrogen reduc la metale:

a) un amestec de oxizi, în care raportul molar este:

$$CuO : CdO = 2 : 5$$

b) un amestec de oxizi, în care raportul de masă este:

$$CuO : CdO = 1 : 4$$

Se cere compoziția celor două amestecuri.

Rezultate.

a) 0,04 mol CuO și 0,1 mol CdO;
b) același rezultat.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1977).

32. Se electrolizează, la volum constant, 3 l soluție de sulfat de cupru 1/3 molară, pînă cînd concentrația soluției scade la 1/12 mol/litru.

Se cere: a) să se scrie schema electrolizei;
b) cantitățile de produse separate la cei doi electrozi;
c) cantitatea (în moli) de sare descompusă.

Rezultate.

b) 48 g Cu (la catod); 8,4 l O_2 (la anod);
c) 0,75 mol $CuSO_4$.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1977)

33. Se arde — în condiții normale — fără exces de aer, un volum de 13,44 l amestec de metan, etan și propan.

Scanned with OKEN Scanner

La 1 mol propan, amestecul conține 2 mol etan și 3 mol metan.

Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor de ardere;
b) compoziția l — în% vol. — a amestecului;
c) volumul de aer (cu 20% vol. O_2) consumat la arderea amestecului.

Rezultate.

b) CH_4 ...50%;
C_2H_6 .. ~ 33%;
C_3H_8 ... ~17%;
c) 201,6 m^3 aer.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1977).

34. Se amestecă 6 moli azot cu 10 moli hidrogen, într-un vas închis, la temperatură constantă, presiunea amestecului fiind de 4 atm.

La echilibru, rămîne neconsumat 40% din hidrogenul inițial. Știind că la reacțiile în stare gazoasă, presiunile sînt proporționale cu numărul de moli, se cere compoziția și presiunea amestecului gazos la echilibru.

Rezultate.

4 mol H_2; 4 mol N_2; 4 mol NH_3; 3 atm.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1977).

35. Se dă 6 kg cărbune de x% puritate. 20% din carbonul conținut, arde la CO, iar restul arde la CO_2. Se obțin 5,6 m^3 amestec de gaze.

Se cere: a) puritatea x a cărbunelui;
b) M_{medie}, ρ_{medie} și d_{aer} a amestecului de gaze.

Rezultate.

40,8; 1,8 g/l; 1,4; puritate 50%.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1977).

36. Se dă 58 g probă care conține un amestec echimolecular de FeO, Fe_2O_3 și Fe_3O_4. Amestecul de oxizi se reduce cu 17,92 l oxid de carbon (reducerea oxizilor la metal, este completă).
Se cere compoziția amestecului de oxizi și puritatea probei.

Rezultate.

FeO ... 0,1 mol și 2,24 l CO
Fe_2O_3 ... 0,1 mol și 6,72 l CO
Fe_3O_4 ... 0,1 mol și 8,96 l CO
puritatea 80%

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1976).

Scanned with OKEN Scanner

37. Se dă 1 kg soluție de hidroxid de sodiu 40%. Ce cantități de apă distilată trebuie să se adauge soluției inițiale, pentru ca concentrația procentuală să ajungă la 20%, respectiv la 10%?

Rezultate.

1000 g respectiv 3000 g.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1976).

38. Se dă 46 g probă de dolomit (care conține carbonații de calciu și de magneziu în proporții echimoleculare).

La descompunerea termică a probei, rezultă un oxid metalic, care cu apa conduce la o bază ce se neutralizează cu 19,6 g acid sulfuric. Se cere puritatea probei.

Rezultate.

puritatea 80%.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1976).

39. Se dă 2900 kg minereu care conține FeO și Fe_2O_3.

Pentru reducerea la metal a celor doi oxizi, se consumă 448 m^3 oxid de carbon. Din reacții rezultă dioxid de carbon și 840 kg fer.

Se cere: a) compoziția amestecului de oxizi; să se arate dacă amestecul este (sau nu) echimolecular;
b) puritatea minereului.

Rezultate.

a) câte 5 kmol din fiecare oxid; amestecul este echimolecular.
puritate 40%.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1975)

40. La tratarea unei alame (aliaj al cuprului cu zincul) cu hidroxid de sodiu, se degajă 11,2 l hidrogen.

Partea nedizolvată, după filtrare, se dizolvă total în 40 g soluție de acid sulfuric 49% (în prezență de aer).

Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor;
b) compoziția procentuală a alamei;
c) masa sulfatului de cupru pentahidrat ce rezultă.

Rezultate.

b) 71,74% Zn și 28,26% Cu;
c) 50 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1978).

Scanned with OKEN Scanner

41. Un amestec de 20% vol. propan 80% butan, arde cu formare de dioxid de carbon și vapori de apă.

Se cere: a) volumul de aer (cu 21% vol. O_2) necesar arderii 1 m^3 amestec;
b) volumul de aer (cu 21% vol. O_2) necesar arderii 1 kg amestec;
c) compoziția în % vol, a gazelor de ardere (dioxid de carbon și vapori de apă).

Rezultate.

a) 29,5 m^3 aer; b) 11,9 m^3 aer;
c) 44,2% vol CO_2 și 55,8% vol. H_2O vap.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1978).

42. Să se determine compoziția (în % masă) a unui amestec de fer, aluminiu și cupru, știind că:
— prin acțiunea unei soluții de hidroxid de sodiu asupra a 13 g din acest amestec, se degajă 6,72 l gaz,
— iar prin acțiunea acidului clorhidric asupra aceluiași amestec, se degajă 8,96 l gaz,

NOTA. Calculele se fac în condiții normale.

Rezultate.

5,4 g Al ... 41,54%;
5,6 g Fe ... 43,08%;
2 g Cu ... 15,38%.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1979).

43. La amestecarea unei soluții de azotat de argint, cu o cantitate (masă) egală dintr-o soluție de clorură de sodiu, substanțele reacționează total.

Se cere: a) concentrația procentuală a soluției de clorură de sodiu, dacă soluția de azotat de argint are concentrația de 3,4%;
b) concentrația procentuală a soluției de azotat de sodiu ce rezultă din reacție.

Rezultate.

a) 1,17% și b) 0,85%.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1979).

44. La tratarea a 12 kg aliaj de aluminiu-magneziu cu 520 kg soluție de acid sulfuric, se obțin 14,56 m^3 gaz.

Scanned with OKEN Scanner

Se cere: a) compoziția procentuală a aliajului;
b) concentrația procentuală a soluției de acid.

Rezultate.

a) 10,8 kg Al și 1,2 kg Mg;
90% 10%
b) $c = 12{,}25\%$.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1975).

45. O cantitate de 92 g dintr-un metal, reacționează cu 32 g oxigen. Oxidul format, se dizolvă în acid azotic, formînd o sare cu masa moleculară 85. Cunoscînd masele atomice ale azotului (14) și oxigenului (16)

se cere: a) valența metalului;
b) masa sării formate;
c) temperatura la care trebuie încălziți vaporii de apă formați în reacția oxidului cu acidul azotic, pentru ca vaporii să ocupe un volum de 61,2 l, la presiunea normală.

Rezultate.

a) valența 1; b) 345 g sare; c) 99°C.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1977).

46. Se consideră un amestec echimolecular de Fe_2O_3, CuO și ZnO. La reducerea oxizilor pînă la metalele corespunzătoare, se consumă 896 l hidrogen, măsurat în condiții normale.

Se cere compoziția gravimetrică a amestecului de oxizi și consumul de hidrogen pentru fiecare oxid.

Rezultate.

Fe_2O_3 ... 1280 g și 537,6 l H_2
CuO ... 640 g și 179,2 l H_2
ZnO ... 648 g și 179,2 l H_2

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1976).

47. Se supun calcinării 4,68 kg amestec de carbonat de calciu și carbonat de magneziu. Din reacție rezultă 1,12 m^3 dioxid de carbon (în condiții normale).

Scanned with OKEN Scanner

Se cere: a) raportul molar $CaCO_3/MgCO_3$ în amestec;
b) masa $Ca(OH)_2$ ce rezultă la tratarea cu apă a 1 kg CaO.

Rezultate.

a) $CaCO_3/MgCO_3 = 3:2$;
b) 1,32 kg $Ca(OH)_2$.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1977).

48. Se fabrică 448 m^3 clor, prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu. Clorul se folosește la obținerea unei soluții de acid clorhidric 18,25%.

Se cere: a) consumul de clorură de sodiu (în kmol);
b) masa soluției de acid clorhidric.

Rezultate.

a) 40 kmol NaCl;
b) 4 t soluție 18,25%.

(concurs de admitere, Institutul Național de Chimie 1975).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIA

1. V. I. Semișin, *Lucrări practice de chimie generală* (trad. l. rusă), Ed. Tehnică, 1958.
2. N. L. Glinca, *Probleme și exerciții de chimie generală* (zrad. l. rusă), Ed. Tehnică, 1958.
3. A. A. Kudreavțev, *Stabilirea ecuațiilor chimice* (trad. l. rusă), Ed. Tehnică, 1955.
4. S. D. Beșcov, *Calcule tehno-chimice*, (trad. l. rusă), Ed. Tehnică, 1970.
5. V. G. Agheencov ș.a. *Calcule metalurgice* (trad. l. rusă), Ed. Tehnică, 1964.
6. Ia. L. Goldforb ș.a., *Probleme și exerciții de chimie*, (trad. l. rusă), E.D.P., 1956.
7. H. Fiedler, *Calcule chimice*, (trad. l. germană), Ed. Tehnică, 1956.
8. A. A. Iaroslavțev, *Exerciții și probleme de chimie analitică* (trad. l. rusă), Ed. Tehnică, 1960.
9. A. P. Musakin ș.a., *Culegere de probleme de chimie analitică cantitativζ* (trad. l. rusă), Ed. Tehnică, 1955.
10. V. Charles, *Memento de chimie generale*, Paris, 1930.
11. A. Maillard, *Le probleme de chimie*, Paris, 1930.
12. W. Bahrdt, *Stochiometrische sulfabensammlung*, Leipzig, 1909.
13. G. O. Miuller, *Grundlagen der Stochiometrie Leipzig*, 1962.
14. K. H. Hoppe, *Facherechmen fur chemiefacharbeiter und Laboranten*, Berlin, 1959.
15. R. Abegg iu.a., *Physikalisch — chemische Rechnen—aufgaben* Berlin, 1954.
16. K. Mahler, *Physikalesche sufgaben sammlung*, Berlin, 1927.
17. R.F.O., Malley, *Problems in chemistry*, New York, 1968.
18. D. Săndulescu ș.a. *Calcule și probleme de chimie fizică*, 2 vol., Ed. Tehnică, 1959 și 1962.
19. A. Cerbu ș.a., *Calcule și probleme în practica chimică*, Ed. Tehnică, 1969.
20. D. Tănase, P. Podăreanu, *Culegere de probleme de chimie* (pentru licee). E.D.P., 1973.
21. A. Marinescu *Probleme de chimie* (pentru licee). E.D.P., 1971.
22. F. M. Albert, . Dumitrescu, *Probleme și teste de chimie generală*. Ed. I.P.B., 1979.
23. Acad. R.S.R., *Nomenclatura chimiei anorganice*. Ed. Acad. R.S.R., 1977.
24. V. T. Mărculețiu, *Culegere de probleme de chimie generală* Ed. I.C.F., 1955 și 1956.
25. F. M. Albert, A. Ianu și V. T. Mărculețiu, *Tabele chimice în practica analitică*, Ed. Tehnică, 1965.
26. V. T. Mărculețiu, Fl. Popescu și I. Strugaru, *Probleme de chimie pentru concursul de admitere*, E.D.P., 1971.
27. V. T. Mărculețiu, L. Stoica și I. Constantinescu, *Aplicații de calcul în chimia generală și anorganică*, Ed. Tehnică, 1976.
28. L. Stoica și A. Georgescu, *Exerciții și probleme de chimie*, E.D.P., 1966.
29. Colectiv I.P.B., *Probleme de chimie pentru concursul de admitere*. Ed. I.P.B., 1972 și 1979.
30. Colectiv C. Bejan *Culegere de probleme și exerciții de chimie analiticζ calitativă*. Ed. I.P.B., 1969
31. V. T. Mărculețiu, L. Stoica și I. Constantinescu, *Calcule chimice cu amestecuri de substanțe și puritatea substanțelor*. Ed. I.P.B., 1979.

Scanned with OKEN Scanner

EXTRAS din lucrarea:

Le systeme international d'unites (S.I.)

publicată de:

Bureau international des poids et mercures editia 3 a-Paris — 1977

1. Unitatea de cantitate de substanță (mol)

De la descoperirea legilor fundamentale ale chimiei, pentru specificarea cantităților de diferite elemente sau compuși chimici s-au folosit unități de cantitate de substanță denumite, de exemplu, „atom-gram" și „moleculă-gram". Aceste unități erau legate direct de „greutățile atomice" și de „greutățile moleculare", care reprezentau în realitate mase relative. „Greutățile atomice" au fost raportate la început la masa relativă a elementului chimic oxigen (16 prin convenție). Dar, în timp ce fizicienii separau izotopii cu spectrograful de masă și atribuiau valoarea 16 unuia din izotopii oxigenului, chimiștii atribuiau aceeași valoare amestecului (ușor variabil) de izotopi 16,17 și 18, care reprezenta pentru ei elementul oxigen natural. Un acord între Uniunea Internațională de Fizică Pură și Aplicată (UIPPA) și Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (UICPA) a pus capăt acestei dualități în anii 1959—1960. De atunci, fizicieni și chimiști au convenit să atribuie valoarea 12 izotopului 12 al carbonului. Scara unificată, astfel obținută, dă valorile „maselor atomice relative".

Rămînea de definit unitatea de cantitate de substanță prin stabilirea masei corespunzătoare de carbon 12; printr-un acord internațional, această masă a fost fixată la 0,012 kg și unitatea mărimii „cantitate de substanță"* a primit denumirea de mol (simbol mol).

---

* Denumirea acestei mărimi, adoptată de UIPPA, UICPA, ISO este „quantité de matière" în franceză și „amount of substance" în engleză; (traducerile în germană și în rusă sînt „Stoffmenge" și „kolicestvo vescestva"). Denumirea franceză amintește de expresia „quantitas materiae" folosită în trecut pentru a desemna mărimea denumită astăzi masă; trebuie uitată această semnificație veche, deoarece masa și cantitatea de substanță sînt două mărimi distincte.

Scanned with OKEN Scanner

Conform propunerilor UIPPA, ale UICPA și ale ISO, CIPM a dat în 1967 și s-a confirmat în 1969 o definiție a molului, care a fost adoptată de cea de-a 14-a CGPM (1971, Rezoluția 3):

1. Molul este cantitatea de substanță a unui sistem care conține atîtea entități elementare cîți atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12.

2. De cîte ori se întrebuințează molul, entitățile elementare trebuie specificate, ele putînd fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de asemenea particule.

Această definiție a molului precizează, în același timp, natura mărimii a cărei unitate de măsură este molul.

2. Cantitatea de substanță

Toate rezultatele cantitative ale analizelor chimice sau ale dozărilor pot fi exprimate în moli, adică în unități de cantitate de substanță ale particulelor costituente. Principiul măsurărilor fizice bazate pe definiția acestei unități este expus mai jos.

Cazul cel mai simplu este cel al unui eșantion dintr-un corp pur care se consideră format din atomi; să denumim X simbolul chimic al acestor atomi. Un mol de atomi X conține, prin definiție, atîția atomi cîți atomi ^{12}C există în 0,012 kg de carbon 12. Pentru că nu știm să măsurăm cu precizie masa m (^{12}C) a unui atom de carbon 12, nici masa m (X) a unui atom X, se folosește raportul acestor mase $m(X)/m(^{12}C)$, care poate fi determinat cu precizie.* Masa corespunzătoare unui mol de X este atunci $m(X)/m(^{12}C) \times 0{,}012$ kg, ceea ce se exprimă spunînd că masa molară M(X) a lui X (raportul dintre masă și cantitatea de substanță) este:

$$M(X) = [m(X)/m(^{12}C)] \times 0{,}012 \text{ kg/mol}$$

De exemplu, atomul de fluor ^{19}F și atomul de carbon ^{12}C au masele în raportul 18,9984/12. Masa molară a gazului molecular F_2 este:

$$M(F_2) = \frac{2 \times 18{,}9984}{12} \times 0{,}012 \text{ kg/mol} = 0{,}0379968 \text{ kg/mol}$$

* Avem la dispoziție mai multe metode pentru măsurarea acestui raport; metoda cea mai directă constă în folosirea unui spectrometru de masă.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de substanță corespunzătoare unei mase date de gaz F_2, de exemplu 0,05 kg, este:

$$\frac{0{,}05 \text{ kg}}{0{,}037\,996\,8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}315\,90 \text{ mol}$$

În cazul unui corp pur care se consideră format din molecule B care reprezintă combinații ale atomilor X, Y, ... conform formulei chimice $B = X_\alpha Y_\beta \ldots$, masa unei molecule este $m(B) = \alpha m(X) + \beta m(Y) + \ldots$

Această masă nu se cunoaște cu precizie, dar raportul $m(B)/m(^{12}C)$ poate fi determinat cu precizie. Masa molară a unui corp molecular B este atunci:

$$M(B) = \frac{m(B)}{m(^{12}C)} \times 0{,}012 \text{ kg/mol} = \left[\alpha \frac{m(X)}{m(^{12}C)} + \beta \frac{m(Y)}{m(^{12}C)} + \ldots\right] \times 0{,}012 \text{kg/mol}$$

Se procedează la fel în cazul cel mai general, cînd substanța considerată B are compoziția specificată $B = X_\alpha Y_\beta \ldots$, chiar dacă α și β nu sînt întregi. Cu alte cuvinte, dacă se notează cu r(X), r(Y), ..., rapoartele maselor $m(X)/m(^{12}C)$, $m(Y)/m(^{12}C)$, ... masa molară a corpului constituit din substanța B este dată de formula generală:

$$M(B) = [\alpha r(X) + \beta r(Y) + \ldots] \times 0{,}012 \text{ kg/mol.}$$

Există alte metode, bazate pe legile fizicii și ale chimiei fizice, pentru măsurarea cantităților de substanță; se prezintă trei exemple.

În cazul gazelor perfecte, 1 mol de particule dintr-un gaz oarecare ocupă același volum la o temperatură T și la o presiune p (circa 0,0224 m^3 la $T = 273{,}16$ K și $p = 101\,325$ Pa); rezultă, de aici, o metodă pentru măsurarea raportului cantităților de substanță pentru două gaze oarecare (se cunoaște metoda pentru determinarea corecțiilor necesare cînd gazele nu sînt perfecte).

În cazul reacțiilor electrolitice cantitative, se poate măsura raportul cantităților de substanță prin măsurări ale cantității de electricitate. De exemplu, 1 mol de Ag și 1 mol de 1/2 Cu sînt depuși la un catod de aceeași cantitate de electricitate (circa 96 487 C).

Aplicarea legilor lui Raoult constituie încă o metodă de măsurare a raporturilor cantităților de substanță dizolvate într-un solvent.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 2

Unități de masă chimice

atom gram	atom-g
molecula gram	mol
echivalent gram	echiv-g sau val

Constante fundamentale:

viteza luminii în vid:

$$c = (2{,}997925 + 0{,}000002) \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \cdot (10 \text{ m s}^{-1})$$

numărul lui Avogadro:

$$N = (6{,}02252 \pm 0{,}00028) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} (10^{26} \text{ kmol}^{-1})$$

Constanta lui Faraday:

$$F = 96487{,}3 \pm 1{,}6 \text{ C val}^{-1}$$

$$F = 0{,}64873 \pm 0{,}00016 \text{ u.e.m. mol}^{-1}$$

Constanta lui Planck:

$$h = (6{,}6256 \pm 0{,}0005) \cdot 10^{-27} \ (10^{-34} \text{ j.s})$$

numărul lui Loschmidt:

$$n_0 = N/V_m = (2{,}687 \pm 0{,}00002) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-1}$$

Constante definite.

unitatea de masă atomică (u.m.a.)

1/12 din masa atomului $^{12}_{6}C$

$(1{,}66043 \pm 0{,}00007) \cdot 10^{-24}$ g sau 10^{-27} kg

temperatura absolută a punctului triplu al apei:

273,16 K

caloria termochimică:

4,184 j

angström, Å = 1: 6438, 4696 roșu Cd

$(10^{-8}$ cm)

Scanned with OKEN Scanner

Constante derivate.

sarcina electrică:

$$e = \frac{F}{N} = (4{,}80298 \pm 0{,}00020) \cdot 10^{-10}\ \mathrm{cm^{3/2}\ g^{1/2} \cdot s\ (u.e.s)}$$

Constanta gazului perfect:

$$R = \frac{p \cdot V_0}{T_0} = (8{,}31433 \pm 0{,}00044)\ 10^3\ \mathrm{j\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

$$= (1{,}98717 \pm 0{,}00011)\ \mathrm{cal\ {}^\circ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

Constanta lui Boltzmann:

$$k = \frac{R}{N} = (1{,}38954 \pm 0{,}00009) \cdot 10^{-16}\ \mathrm{erg\ K^{-1}}$$

$$= (1{,}38054 \pm 0{,}00009) \cdot 10^{-23} \cdot \mathrm{K^{-1}}$$

Redactor: Ing. CECILIA SIMION
Tehnoredactor: MARIA TRĂSNEA
Coperta: TEODORA DOXAN

Bun de tipar: 16.03.81. Coli de tipar: 28. Planșe: 1
C.Z. 541/546.001.24.

Tiparul executat sub comanda
nr. 1551 la
Întreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner